

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE POLI(CLORETO DE VINILA)-PVC PARA
UTILIZAÇÃO NO TRATAMENTO RADIOTERÁPICO DE
PACIENTES COM CÂNCER.**

AUTORA: KARIN DIAS SALMAN

ORIENTADORA: PROFa. Dra. LÚCIA H. INNOCENTINI MEI

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia Química, como parte dos requisitos
exigidos para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

28/AGOSTO - 1995



2018-1-7

IDADE	86
CHAMADA:	
+1 UNICAMP	
Sa 35d	
Ex	
10 00/28895	
03. 667/96	
C <input type="checkbox"/> D <input checked="" type="checkbox"/>	
RECO 796/11,00	
ATA 30/10/96	
* CPD	

CM-00093664-0

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Sa35d Salman, Karin Dias
Desenvolvimento de poli (cloreto de vinila) - PVC para
utilização no tratamento radioterápico de pacientes com
câncer. / Karin Dias Salman.--Campinas, SP: [s.n.], 1995.

Orientador: Lúcia H. Innocentini Mei.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Radioterapia. 2. Cloreto de polivinila.
3. *Simulador de tecido. I. Mei, Lúcia H. Innocentini.
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

À minha mãe,
Profa.Dra. Francisca da Luz Dias.

AGRADECIMENTOS

-À Profa. Dra Lúcia H. Innocentini Mei, o meu agradecimento pela sua orientação e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

-Aos Físicos José Renato Rocha e Antônio Carlos Alexandre, da área de Física Médica do CEB(Centro de Engenharia Biomédica) - UNICAMP, pela pronta colaboração, interesse e imprescindível orientação, agradeço também pela idéia e incentivo deste trabalho.

-Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela ajuda na forma de bolsa concedida.

-À CPC (Companhia Petroquímica de Camaçari), nas pessoas de Marcos Mendonça e José Eneas de Carvalho, que colocaram a disposição alguns equipamentos e materiais utilizados neste trabalho.

-À Solvay do Brasil, pelo fornecimento de resina.

-Coplen S.A, na pessoa do Eng. Decarlle, pelas análises de FT-IR, no início deste trabalho.

-Ao Instituto de Química da UNICAMP, pelas análises de FT-IR.

-À Scandiflex S.A, na pessoa de Vera Varella, pela concessão de plastificante e estabilizantes utilizados neste trabalho.

-À Ciba Geigy do Brasil, na pessoa de Cristina, pela concessão dos estabilizantes.

-À ITAP S.A, na pessoa de Ana Rita Morales, pela análise de densidade específica.

-As técnicas Daniela, Carla, Veruska e Stela pelos trabalhos prestados.

-À Prof. Gisélia Cardoso, pela sempre disponibilidade em ajudar, agradeço todo o estímulo e amizade a mim dedicadas.

-De maneira muito especial, quero externar aqui meus agradecimentos aos amigos Carla Feola e Eduardo Carvalho de Vasconcelos, pela companhia e amizade destes anos.

-Ao meu querido amigo Alexandre Mader Seixas, pela utilização de seu micro-computador, pela sua inestimável amizade e atenção a mim dedicadas.

-A minha querida amiga a Mestre Isabella Wieniewicz, pela amizade, apoio e companherismo encontrado desde o início.

-Aos amigos: Armando, Juliane, Maria Alice, Joceli, Mariza, Ruth, Rodrigo, Adriana, Peter, Inês, Fred, Vera e Ana Paula pela companhia e amizade.

-As minhas queridas amigas, Tati e Lelis pelo apoio e amizade a mim dedicadas.

-Finalmente, a todos aqueles que contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Karin Dias Salman.

RESUMO

No tratamento radioterápico, tem-se comumente utilizado altas energias de raios X (como as produzidas por aceleradores de elétrons de megavoltagem) e raios gama (como os produzidos pelo Cobalto-60). Uma característica destes feixes é que a dose de radiação aumenta conforme penetra na pele do paciente alcançando um valor máximo a uma espessura que varia que de 0,5 a 3,0cm.

Para o tratamento de tumores superficiais é necessário deslocar o pico de dose máxima da radiação para a superfície da pele, tanto para maximizar a dose na superfície quanto para preservar as estruturas localizadas próximas ao tumor. Isto é feito usando-se placas do material tecido equivalente na pele do paciente, na região a ser tratada. Para que um material possa ser usado como tecido equivalente, ele deve ter bom espalhamento e boa absorção da radiação, além de ser flexível para se moldar à superfície da pele do paciente.

Dentre os diversos materiais os quais poderiam ser usados para nosso propósito , optamos pelo plastisol visto ser este um material flexível, facilmente moldado, de fácil processamento, além de ter boa estabilidade à radiação devido a alta quantidade de plastificante aromático utilizada em sua formulação. O plastisol é obtido pela dispersão de pó de policloreto de vinila (PVC) em um plastificante, geralmente o ftalato de di-2-etilhexila (DOP).

Quando foi irradiado com 78KGy, que corresponde a mil vezes a dose necessária usada em radioterapia, o material não apresentou qualquer evidencia de degradação e alteração de cor. Isto foi confirmado pelos resultados obtidos com os testes de dureza Shore A e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) do material irradiado. Os testes de absorção sugeriram que este material é totalmente apto a ser utilizado como tecido equivalente.

ABSTRACT

The cancer treatment, has made utilization of the higher energies of X rays (as produced by megavoltage electron accelerators) and gamma rays (as produced by Cobalt-60). One characteristic of these beams is that the radiation dose increases as the beam penetrates the patient skin reaching a maximum value at some depth in the range of 0.5 to 3.0cm.

For the treatment of superficial tumor it is necessary sometimes to displace the maximum radiation dose to the skin surface, either to maximize the surface dose, or to spare body structure located behind the tumor. This is done by adding sheets of tissue-equivalent material on the skin in the treatment region. For this purpose must be tissue-equivalent with respect to scatter and absorption of radiation, flexible, to molded to skin surface of patients.

Among the several that could initially be used for our purposes, we have chosen the plastisols, because it is a flexible material and can be easily moulded. Also, this material is easily processed and has good stability under radiation due its high concentration of plasticizer. The plastisol consist of a polyvinyl chloride (PVC) powder resin dispersed in a plasticizer, generally di-2 ethylhexyl phtalate (DOP).

When it was irradiated with 78KGy, a thousand times the necessary dose the radiotherapy, the material did not present any evidence of degradation and color change. This has been confirmed by the results obtained with hardness Shore A test and infrared Fourier transformed (FT-IR) of the irradiated material. The tests of absorption suggest that this material is suitable to be tissue-equivalent.

TRABALHOS PUBLICADOS

- [1]SALMAN, K.D.;MEI, L.H.I.;ROCHA, J.R.O., ALEXANDRE,A.C.- The use of platisols (sol-gel polyvinyl chloride) to optimize the radiotherapeutic treatment of patients with cancer. Third International Symposium on Polymers for Advanced Tecnologies(PAT). Pisa-Italy. Período:11-15 junho/1995
- [2]SALMAN, K.D.;MEI, L.H.I.;ROCHA, J.R.O., ALEXANDRE,A.C.- The use of platisols (sol-gel polyvinyl chloride) to optimize the radiotherapeutic treatment of patients with cancer.Submetido à publicação no “Journal of Polymers Advanced Technologies “. John Wiley & Sons,Ltd.England. (1995).

ÍNDICE

CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO À TESE	1
--	----------

CAPÍTULO II- REVISÃO DA LITERATURA

2.1- Poli (cloreto de vinila)-PVC.....	3
2.2- Aspectos gerais do PVC.....	4
2.3- Polimerização do cloreto de vinila.....	5
2.3.1- Técnicas de polimerização.....	8
2.4- Teoria da plastificação.....	11
2.5- Pastas de poli (cloreto de vinila).....	11
2.6- Resinas de PVC para plastisóis.....	14
2.7- Componentes das pastas.....	16
2.7.1- Plastificantes.....	16
2.7.2- Estabilizantes.....	20
2.7.2.1- Estabilizantes à temperatura.....	21
2.7.2.2- Estabilizantes à radiação ultravioleta (UV).....	22
2.8- Degradação do PVC por radiação gama (γ).....	23
2.9- Gelificação e fusão do plastisol.....	27
2.10- Estudo da radiação.....	28
2.10.1- Radiação eletromagnética.....	29
2.10.2- Absorção das radiações eletromagnéticas pela matéria.....	31
2.10.3- Unidades.....	34

CAPÍTULO III- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Materiais.....	36
3.2- Métodos.....	38

CAPÍTULO IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Estudo dos plastificantes.....	45
4.2- Estudo da degradação da resina de poli (cloreto de vinila).....	52
4.3- Determinação da densidade do material “bolus”.....	56
4.4- Estudo da absorção do material “bolus”.....	57

CAPÍTULO V- CONCLUSÃO.....62

CAPÍTULO VI- SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....64

APÊNDICE I- ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....65

APÊNDICE II- ACELERADOR LINEAR.....69

APÊNDICE III- DADOS DAS CURVAS DE ABSORÇÃO.....71

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....78

ABREVIACÕES E NOMENCLATURA

ASTM- American Society for Testing and Materials

BBP- Ftalato de benzil butila

CNTP- Condições Normais de Temperatura e Pressão

CPC- Companhia Petroquímica de Camaçari

DBP- Ftalato de dibutila

DIBP- Ftalato de diisobutila

DOP- Ftalato de di-2-etilhexila

FDA- Food and Drug Administration

FT-IR- Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

HCl- Cloreto de hidrogênio

IAEA- International Atomic Energy Agency

ICRU- International Commision on Radiation Units and Measurements

PVA- Poli(acetato de vinila)

PVC- Poli(cloreto de vinila)

RAD- Radiation Absorved Dose

RMN- Ressonância Magnética Nuclear

RPE- Ressonância Paramagnética Eletrnica

Tg- Temperatura de transição vtea

THF- Tetrahidrofurano

UV- Ultravioleta

CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO À TESE

I-INTRODUÇÃO À TESE

Atualmente, no tratamento de câncer são bastante utilizados os aceleradores lineares que produzem feixes de fótons e elétrons de altas energias. Uma característica desses feixes é que a dose liberada no tecido irradiado não tem o seu valor máximo na superfície, mas aumenta, conforme o poder de penetração do feixe, até uma certa profundidade (em geral entre 0.5 e 3cm)[1,2].

A técnica de irradiação, em geral consiste em dirigir um ou mais feixe para o volume do tumor, de modo a produzir uma distribuição uniforme da intensidade da radiação dentro do volume alvo, caindo a valores mínimos nas regiões circunvizinhas.

O tratamento radioterápico de tumores superficiais muitas vezes exige uma superficialização do ponto de dose máxima, seja para maximizar a dose na superfície, uniformizando a dose no tumor, ou mesmo para limitar a penetração do feixe preservando a estruturas posteriores a, ele. Isso é conseguido utilizando-se materiais simuladores de tecido, como os “bolus”, com espessura variável, colocados sobre a pele do paciente na região do tratamento. O material simulador deve ter, principalmente, características de absorção e espalhamento da radiação semelhantes à do tecido, além de propriedades tais como maleabilidade, para se moldar à superfície da pele, e não ser irritante.

No Brasil, apesar de existir uma vasta literatura sobre estudos das diversas aplicações de plásticos na área médica, pouco tem sido estudado a respeito de materiais plásticos que possam ser utilizados em tratamentos radioterápicos. Assim, este trabalho teve basicamente o objetivo de estudar e desenvolver um material plástico para ser utilizado

como superficializador de radiação para o tratamento de pacientes com câncer de mama e câncer de pele, sendo provavelmente o único trabalho desta natureza feito por um grupo de pesquisadores brasileiros e com insumos obtidos internamente.

Dentre os diferentes polímeros empregados em produtos médico-hospitalares, o PVC é o que apresenta a melhor performance e vem sendo aplicado com sucesso na área cardiovascular [3], como segmento de linha extracorpórea, dializadores e acessórios, bolsas de sangue, tubo traqueal e catéteres[4].

Segundo catálogos da 'Nuclear Associates' [5], nos Estados Unidos foi desenvolvido um material simulador de tecido, o qual emprega basicamente resinas vinílicas. Baseados em tais informações, dirigimos nossos estudos para o poli (cloreto de vinila)-PVC, tendo como apoio a Física Médica do CEB (Centro de Engenharia Biomédica) que foi responsável pelos testes e pela aplicação do produto no Hospital de Clínicas da UNICAMP.

CAPÍTULO II- REVISÃO DA LITERATURA

II-REVISÃO DA LITERATURA

2.1- Poli (Cloro de Vinila)-PVC

O poli(cloro de vinila)-PVC, é um material cujo êxito comercial é devido em grande parte ao descobrimento de estabilizantes adequados e de outros aditivos que permitiram a produção de composições termoplásticas de utilidade prática.

O primeiro método para a preparação do monômero (cloro de vinila), foi descrito por Renault[6], em 1835 e consistia em tratar o dicloro de etileno com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio.

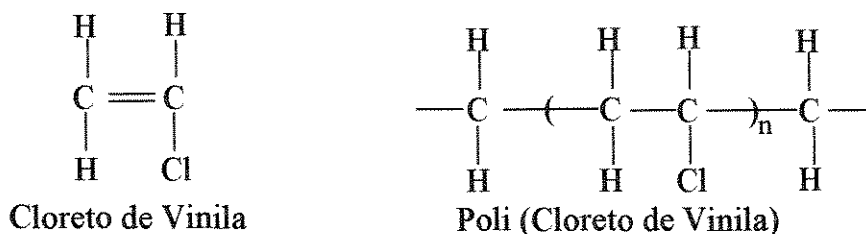
Em 1872, Baumann[6] obteve a polimerização do cloro de vinila, em tubos de vidro fechados expostos à luz do sol. O polímero encontrado na forma de um sólido branco, foi considerado estável até a temperatura de 130°C; à temperaturas mais elevadas ele se decompõe rapidamente liberando um vapor ácido.

Ostromislenky e Klatte[6], em 1912, deram início a produção do poli(cloro de vinila), e somente em 1913 Goodrich[6] começou a fabricação do PVC flexível.

O PVC plastificado, foi desenvolvido após a segunda guerra mundial e começou a substituir a borracha em algumas aplicações importantes, como em cabos e isolantes térmicos. Com isso, deu-se início a um aumento contínuo da aplicação do PVC, alcançando desta forma uma posição dominante entre os termoplásticos[6,7].

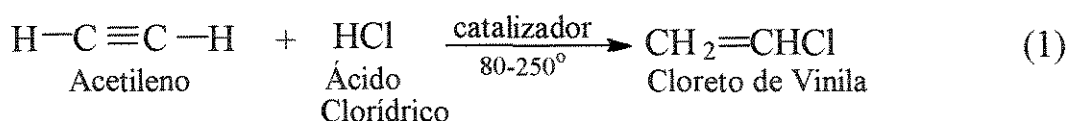
2.2-Aspectos gerais do PVC

O PVC, consiste de uma substância de elevado peso molecular, resultante da polimerização radicalar do cloreto de vinila, cujas fórmulas estruturais são:



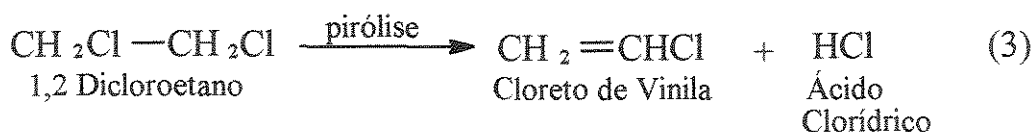
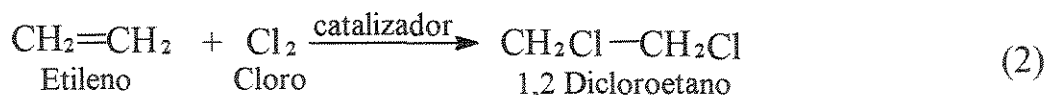
O cloreto de vinila ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$) à temperatura ambiente é um gás incolor, com odor semelhante ao éter de petróleo, tem ponto de ebulição - 13°C , à pressão atmosférica. Pode ser obtido por três processos industriais:

1) Hidrocloração do acetileno, conforme mostra a reação(1)

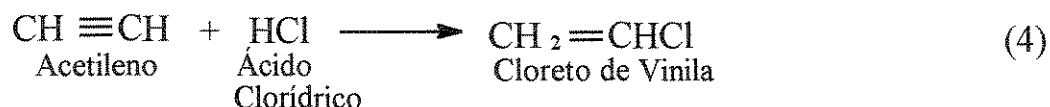


2) Síntese mista a partir do etileno (1ª etapa) e do acetileno (2ª etapa), conforme reações abaixo;

1ª etapa: cloração do etileno seguida da pirólise do 1,2 dicloroetano, reações(2) e (3):

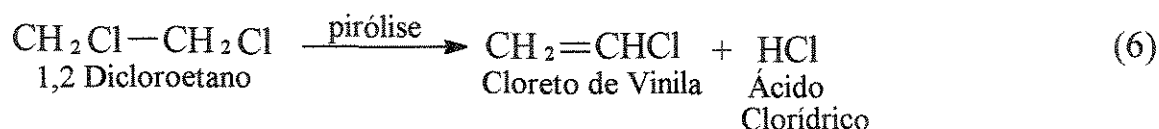
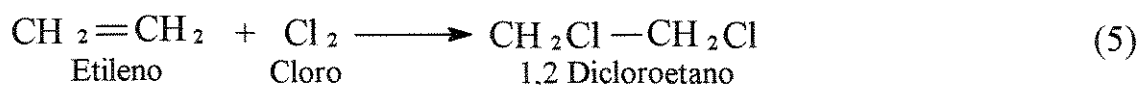


2ª etapa: hidrocloração do acetileno pelo ácido clorídrico obtido na pirólise, reação(4):

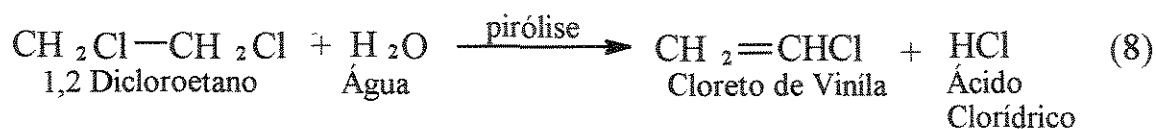
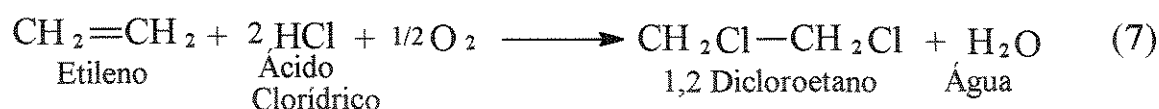


3) O terceiro processo envolve a cloração (a), reações (5) e (6), e oxicloração do etileno (b) pelo ácido clorídrico obtido na reação de cloração, na presença do oxigênio, e pirólise do 1,2 dicloroetano obtido, de acordo com as reações (7) e (8), respectivamente.

(a) Cloração



(b) Oxicloração do etileno



2.3- Polimerização do cloreto de vinila

Como ilustrado na Figura 1[8], a polimerização do cloreto de vinila segue um mecanismo de reação em cadeia via radicais livres, que são gerados na etapa de iniciação pela decomposição térmica e/ou fotoquímica de peróxidos. Os radicais livres reagem com o cloreto de vinila,

adicionando-se à dupla ligação do monômero para formar o radical-monômero iniciador da polimerização (reação 9).

Na etapa de propagação (reação 10) responsável, pelo crescimento da cadeia, ocorre adições sucessivas dos monômeros ao macroradical. O crescimento do polímero ocorre quase que exclusivamente pela conformação cabeça-cauda, onde o átomo de cloro encontra-se ligado de forma alternada ao átomo de carbono.

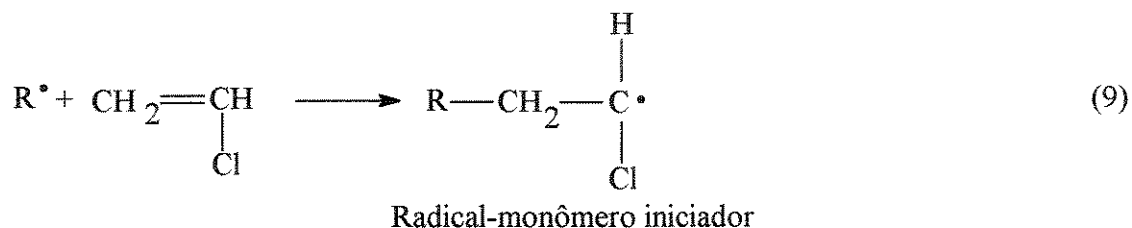
A etapa de propagação prossegue até que todo o monômero seja consumido, ou os macroradicais reajam entre si. Esta etapa denomina-se de terminação e pode ocorrer de duas maneiras, ou seja, combinação (reação 11) ou desproporcionamento (reação 12).

No caso da terminação por combinação, os dois macroradicais reagem para formar uma ligação covalente com elétrons emparelhados. Na terminação por desproporcionamento ocorre a transferência de hidrogênio entre as moléculas, formando uma macromolécula com grupo saturado e outra com um grupo insaturado.

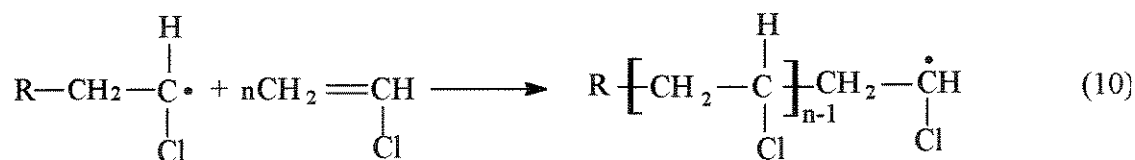
Na ausência de catalizador estereoespecífico durante a síntese, a maioria das cadeias do polímero apresenta estrutura na qual a disposição espacial de cloro é irregular. Este tipo de arranjo é denominado de configuração "atática"[9].

Devido a esta configuração o PVC é um polímero amorfo com um baixo grau de cristalinidade (10-15%), a qual deve-se à presença de estruturas sindiotáticas. Sua elevada rigidez é atribuída ao acúmulo de tensões intra e inter cadeias que surgem devido à presença de átomos de cloro a cada dois carbonos, responsáveis pelas distorções das cadeias e elevada somatória das forças polares. Isto contribui para que o polímero tenha uma temperatura de transição vítrea (T_g) de aproximadamente 80°C.

-Etapa de iniciação:

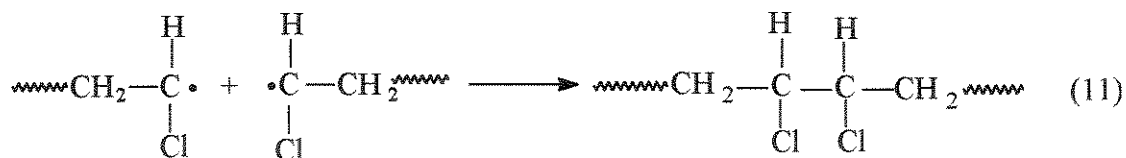


-Etapa de propagação



-Etapa de terminação

•Combinação



•Desproporcionamento

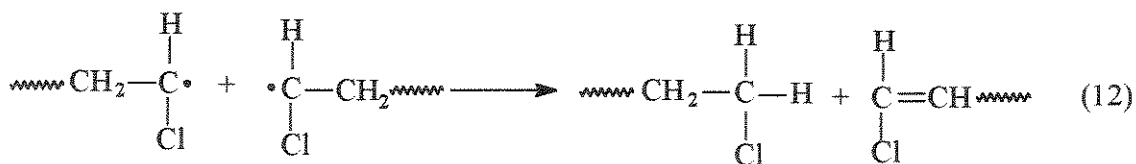


Figura 1: Etapas da síntese do PVC via radical livre

2.3.1- Técnicas de polimerização

As técnicas de polimerização usadas para produzir o PVC são classificadas em heterogêneas (emulsão e suspensão) e homogêneas (massa e solução).

Segundo Titow (1984)[7], a polimerização em suspensão é responsável por 80% da produção comercial total de PVC, sendo a emulsão responsável por cerca de 10-15% enquanto que a polimerização em solução é de 3%.

• Polimerização em suspensão

Este processo de polimerização consiste em gotículas de monômero (0,1-5mm) dispersas em água, de estabilizantes da suspensão e de iniciadores solúveis no monômero, mantidos por agitação mecânica.

A temperatura de polimerização varia de 80 a 110°C, e a pressão do processo é de 1,5MPa. Quando 80-90% da quantidade de monômero é convertida em polímero, a reação é interrompida pela expulsão do restante do reator. O polímero resultante é lavado e seco por centrifugação ou ar quente. Neste sistema o calor de polimerização é facilmente controlado e a suspensão ou polímero granular pode ser utilizado diretamente[10].

• Polimerização em emulsão

Este sistema de polimerização consiste de monômero, água, emulsificante e iniciadores solúveis em água sendo realizado em autoclaves que suportam uma pressão de 1MPa à temperatura que varia na faixa 40-60°C.

O agente emulsificante é um surfactante que atua no sistema devido a presença de segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos na estrutura molecular.

Quando dissolvido em água, dá origem a micelas (Figura 2), com a parte hidrocarbônica ou hidrofóbica orientada para o seu interior e a parte iônica ou hidrofílica orientada para água. Quando o monômero é adicionado ao sistema uma pequena fração é solubilizada e o restante entra no interior da parte hidrocarbônica da micela com a qual tem mais afinidade.

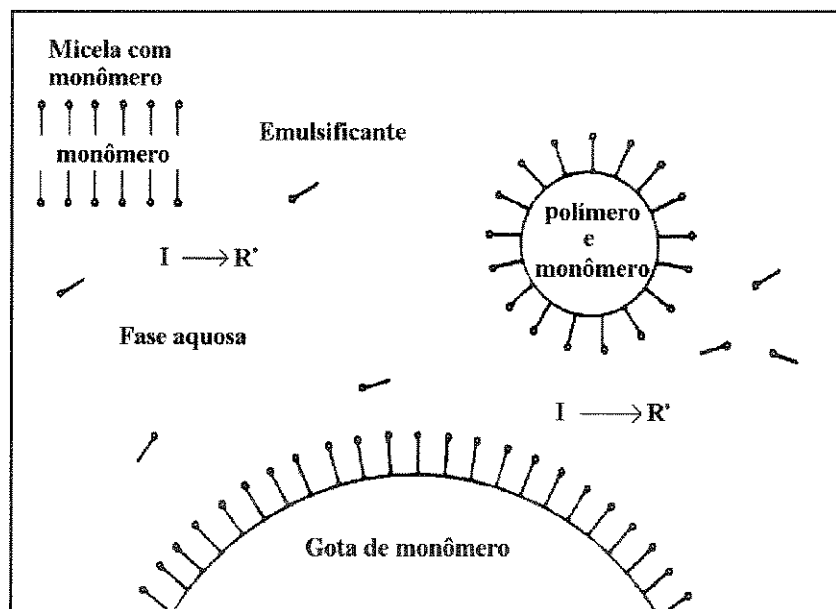


Figura 2: Sistema de polimerização em emulsão

O iniciador (I) se decompõe em radicais livres (R^\bullet) os quais ainda na fase aquosa reagem com monômeros para dar origem ao radical-monômero. Estes passam para o interior das micelas à medida que aumentam seu caráter hidrofóbico dando início à reação de propagação.

A reação é interrompida quando aproximadamente 90% do monômero é convertido em polímero. O excesso do monômero é eliminado por evaporação. Neste sistema obtém-se polímero de alto peso molecular com tempos relativamente curtos, porém a contaminação com emulsificante e outras impurezas afetam consideravelmente as propriedades elétricas e a transparência do produto[6].

- Polimerização em microsuspensão

Em escala comercial, a polimerização por emulsão do cloreto de vinila normalmente envolve a polimerização do monômero em um meio aquoso contendo surfactante e iniciador solúvel em água, produzindo uma dispersão coloidal de partículas esféricas variando de 0,1-3,0 μ m conhecido como látice.

Os látices comerciais de PVC são também obtidos por polimerização onde se dissolve o iniciador na solução de monômeros. Este processo é usualmente denominado microsuspensão ou, algumas vezes, miniemulsão.

Existem vários processos de polimerização de látices de PVC, porém nem todos os processos envolve uma polimerização em emulsão verdadeira, uma vez que o colóide das partículas de PVC pode ser produzido por uma variação do processo de suspensão. Na polimerização por emulsão normal o processo de formação de partículas do látex, como o tamanho e distribuição, é controlado pelo surfactante ou emulsificante. No processo de polimerização por microsuspensão do cloreto de vinila utiliza-se iniciador solúvel em monômeros. Neste caso, a polimerização é feita dentro de pequenas gotas do monômero de modo similar ao processo normal de suspensão, porém a emulsão dos monômeros no qual contém o iniciador e o surfactante é quebrada em pequenas gotas passando por uma homogeneização mecânica. Isto produz látices com uma ampla distribuição de partículas no intervalo que varia de 0,1-3,0 μ m[11].

Os látices de homopolímeros de PVC são moídos, pulverizados e secos para formar um pó fino o qual são utilizados em plastisóis ou pastas, e para produtos plastificados tais como: revestimentos de pisos e paredes, couro artificial ou tecido de couro, luvas protetoras etc..

2.4-Teoria da plastificação

Duas grandes teorias foram propostas para explicar os efeitos da plastificação: teoria da lubrificação e a teoria do gel[7].

Kirkpatrick e colaboradores[12], desenvolveram a teoria da lubrificação, considerando que o plastificante atua como um lubrificante, provocando o deslizamento das cadeias poliméricas e facilitando a deformação devido à redução do atrito intermolecular.

Doolittle[7], desenvolveu a teoria do gel, propondo que a resistência à deformação do polímero amorfo é proveniente e da deformação de uma estrutura interna tridimensional, estrutura gel, que contribui para diminuir o limite de elasticidade, pois os centros de atração entre as cadeias macromoleculares estão bem próximos, impedindo assim seu movimento.

O PVC apresenta muitos pontos de interação ao longo de sua cadeia, e a introdução de um plastificante provoca um afastamento das cadeias macromoleculares, dificultando estas interações e "mascarando" os centros de forças de atração intermoleculares, produzindo um efeito similar ao de um polímero com poucos pontos de ligação[13].

2.5-Pastas de policloreto de vinila(PVC)

Ao se misturar, à temperatura ambiente, as partículas de PVC com plastificantes, o produto que se forma pode assumir duas formas diferentes:

1- Um líquido viscoso, se a quantidade de plastificante não é suficiente para preencher todos os espaços entre partículas.

2- Uma pasta consistente, ou seja, uma suspensão de partículas no plastificante, quando todos os espaços são preenchidos pelo mesmo.

A viscosidade de uma pasta preparada com proporções fixas de polímero, ou plastificante, depende em grande parte do tamanho e da

distribuição de partículas. É interessante notar que existe um limite superior e inferior para o tamanho de partículas que asseguram a estabilidade da pasta obtida, cujo fluxo está intimamente ligado à viscosidade e suas características dependem, basicamente, da forma, do tamanho e da distribuição de partículas.

Para se obter uma pasta de baixa viscosidade, é necessário que a quantidade de plastificante, requerida para preencher as cavidades das partículas, seja a menor possível, servindo inclusive como um lubrificante para as mesmas partículas, e facilitando sua mobilidade na suspensão. Além disso, uma pasta polimérica com ampla distribuição de tamanho de partícula (dentro dos limites estabelecidos pelos problemas de absorção de plastificante e coagulação) favorecerá um maior empacotamento das mesmas e portanto será menos viscosa que no caso de tamanhos de partícula uniformes. As partículas de polímero representadas na Figura 3, se empacotam melhor e deixam menos espaços que as partículas da Figura 4, portanto, as primeiras apresentam viscosidade mais baixa.

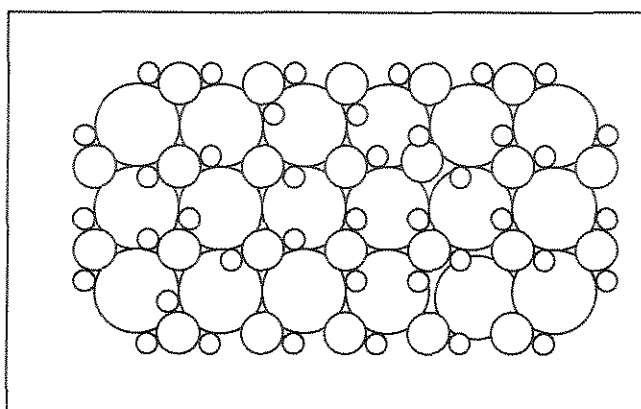


Figura 3: Pastas de PVC, onde a distribuição de tamanhos das partículas de polímero gera um empacotamento eficiente.

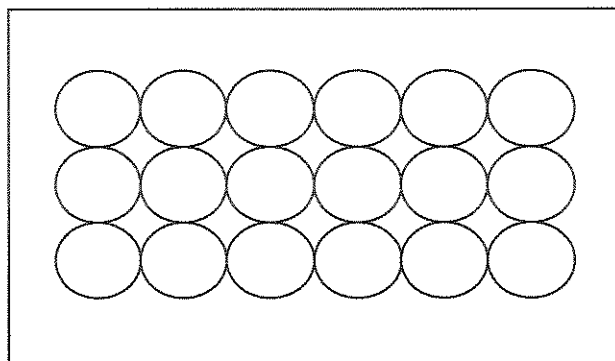


Figura 4: Pastas de PVC, em que a homogeneidade do tamanho de partículas gera um empacotamento menos eficiente.

Existem vários tipos de pastas poliméricas. As mais importantes são: os plastisóis, organosóis, plastisóis com cargas poliméricas (que compreendem os rigisóis), os plastigéis, as composições de fluxo quente e os compostos para produtos celulares.

A Tabela 1, mostra as formulações, de cada um dos quatros primeiros tipos.

Tabela 1: Formulações convencionais de pastas de PVC onde a formulação A corresponde ao plastisol convencional.

COMPOSIÇÃO	TIPOS DE PASTAS DE PVC			
	A	B	C	D
Polímero para pasta	100	100	55	100
Carga polimérica	-	-	45	-
Plastificante(ex.DOP)	80	30	80	80
Carga(ex.Caolin)	10	10	10	10
Estabilizante	4	4	4	4
Nafta	-	50	-	-
Estearato de Alumínio	-	-	-	4

Para conseguir uma viscosidade suficientemente baixa para um fácil processamento, deve-se adicionar grandes quantidades de plastificante; como consequência, se obtém produtos com dureza, resistência à tração e outras propriedades mecânicas inferiores as que se obteriam com quantidades menores do mesmo. Porém, para muitas aplicações, os plastisóis tem uma considerável importância comercial.

Um caminho para se obter pastas de baixa viscosidade com um mínimo de plastificante consiste em se utilizar "cargas poliméricas" (Tabela 1, formulação C). Estes materiais, que ocupam as cavidades da massa, fazem com que a ação do plastificante se limite à lubrificação das partículas provocando assim uma redução da viscosidade. Uma boa carga polimérica deve apresentar uma elevada capacidade de empacotamento e praticamente nenhuma absorção do plastificante.

Para a mistura das pastas de PVC existem diversos tipos de misturadores, porém o mais usual de todos eles é o misturador manual de cutelo em sigma. Para favorecer a dispersão costuma-se misturar inicialmente a seco os ingredientes em parte do plastificante com a finalidade de se manter as forças de cisalhamento suficientemente elevadas para romper os aglomerados. Em seguida, continua-se a diluir a mistura com o resto do plastificante. Antes de terminar a operação, é aconselhável uma degasagem para eliminar as bolhas criadas durante o processo de mistura.

2.6-Resinas de PVC para plastisóis

O plastisol é definido como sendo o produto da dispersão de resina vinílica em líquidos orgânicos, basicamente plastificantes e, de acordo com sua aplicação, pode ser formulado para se obter características atóxicas, resistência à água, a óleos, a fungos, a agressões por produtos químicos e a intemperismo. Pode também ser facilmente ajustado para se conseguir a processabilidade desejada.

Por ser a única forma líquida do composto vinílico no estado não processado, o plastisol possibilitou o desenvolvimento de novos processos e produtos que não eram práticos ou possíveis de serem fabricados.

As resinas específicas de PVC para plastisol tem sido continuamente pesquisadas e produzidas com o objetivo de se atingir os melhores resultados de processamento do produto. Basicamente, as resinas para plastisóis são obtidas pelo processo de polimerização em emulsão ou micro-suspensão com peso molecular médio relativamente elevado. Elas possuem a propriedade de se misturarem intimamente com os plastificantes e de formarem líquidos viscosos a temperatura ambiente. O tamanho médio da partícula encontra-se na faixa de 1 a 10 μ m, substancialmente mais fina que a resina de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão utilizada em compostos que são processados pelos métodos convencionais de calandragem, extrusão e injeção.

As resinas para plastisóis são caracterizadas pelos seguintes aspectos básicos:

- Composição da cadeia do polímero, isto é, se homopolímero de cloreto de vinila ou copolímero de cloreto de vinila com uma pequena quantidade de comômero; geralmente acetato de vinila.
- Distribuição de tamanho de partícula da resina.
- Tipo e teor de emulsificante presente como revestimento em cada partícula da resina.

Algumas resinas fazem com que a viscosidade do plastisol, com o decorrer do tempo, aumente após a preparação. Parte disso é devido à natureza tixotrópica da pasta e pode ser revertida com uma simples agitação. Por outro lado, uma certa viscosidade será mantida devido a penetração do plastificante na resina. Assim, com este aumento da viscosidade, o comportamento reológico do plastisol será função da resina utilizada, sendo que outros ingredientes da formulação, como plastificantes, estabilizantes térmicos, cargas minerais, redutores da viscosidade, entre outros, podem atenuar esse comportamento.

Na formulação do plastisol, cada um dos elementos deve merecer especial atenção, pois irão influenciar decisivamente nas propriedades da pasta e nas propriedades mecânicas do produto final (Tabela 2).

Tabela 2: Influência das propriedades da resina no plastisol, produto final.

	Homo ou copolímero	Peso molecular	Tamanho de partícula	Distribuição de tamanho de partículas
Formação da pasta			XXXXXXXX	XXXXXX
Viscosidade			XXXXXXXX	XXXXXX
Gelificação	XXXXXXXX	XXXXXXXX		
Fusão	XXXXXXXX			
Propriedades mecânicas	XXXXXXXX XXXXXXXX	XXXXXXXX XXXXXXXX		

2.7-Componentes das pastas

O PVC, sem aditivos, é um material rígido e incolor de limitada estabilidade ao calor e com tendência a aderir nas superfícies metálicas ao ser aquecido. Portanto, para produzir materiais plásticos de utilidade prática é necessário misturar a resina com outros ingredientes, tais como:

- Plastificantes
- Lubrificantes
- Pigmentos
- Auxiliares poliméricos para processamento
- Modificadores de impacto

2.7.1-Plastificantes

Os componentes de PVC são divididos em duas grandes classes: PVC rígido e PVC flexível.

Os plastificantes vem sendo utilizados por muitos anos na produção de PVC flexível para uma grande variedade de aplicações. O nível e o tipo

de plastificante utilizado é selecionado para se obter as características necessárias para cada tipo de aplicação. Geralmente, eles são líquidos inodoros e incolores, relativamente não voláteis e tem solubilidade muito baixa em água.

A maioria dos plastificantes são ésteres de ácido ftálico (ftalatos) com grande variedade de álcoois de cadeia longa contendo até 13 átomos de carbono. Os remanescentes também são ésteres, que incluem aqueles com base em ácidos adípicos, fosfóricos, trimetilicos ou azeláticos[14].

Basicamente, a ação do plastificante consiste em diminuir a intensidade das ligações dipolares entre as moléculas adjacentes do polímero. Estas ligações são resultantes dos elevados momentos dipolares entre os átomos de C e Cl, bem como Cl e H, forças de Van der Waals, que conferem ao PVC uma rigidez extremamente alta. O plastificante se interpõe aos dipolos intermoleculares devido a seu próprio dipolo induzido, reduzindo a atração molecular e, conseqüentemente, aumentando a flexibilidade das cadeias poliméricas. Tal flexibilidade será maior a medida que se aumenta a concentração de plastificante e/ou pela utilização de plastificantes com maior poder de solvatação.

A perda do plastificante altera as propriedades do sistema polimérico e pode provocar alterações nas propriedades dos mesmos.

Existem 3 formas principais de perda do plastificante a partir de um polímero plastificado, que são:

- Volatilização, perda do plastificante da superfície para o ar.
- Extração, perda do plastificante da superfície para líquidos, que podem ser óleos, água, graxas entre outros agentes. É importante salientar que os plastificantes de peso molecular elevado apresentam resistência a extração.

- Migração, é a perda do plastificante por transferência entre duas superfícies em contato. Quando o PVC plastificado entra em contato com outros materiais poliméricos, pode ocorrer a migração do plastificante para outro polímero; caso a sua resistência para vencer a interface for baixa ou for compatível com o segundo polímero. A mobilidade, a difusão e a eficiência do plastificante são propriedades que determinam a migração.

Na seleção do plastificante adequado, devemos levar em consideração:

- A compatibilidade, a qual é função da configuração molecular, incluindo a polaridade.

- A permanência, que depende da volatilidade, do peso molecular e da extração.

- A eficiência, que é função do poder de solvatação.

Os plastificantes que possuem alta compatibilidade com o polímero (PVC) são conhecidos como plastificantes primários e os que apresentam compatibilidade limitada são denominados secundários. A compatibilidade limitada pode ser entendida como função das interações químicas existentes entre o polímero e o plastificante, à temperatura ambiente.

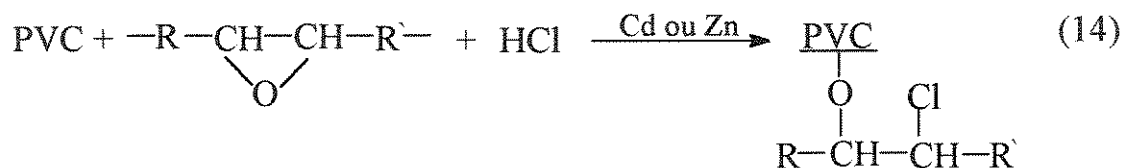
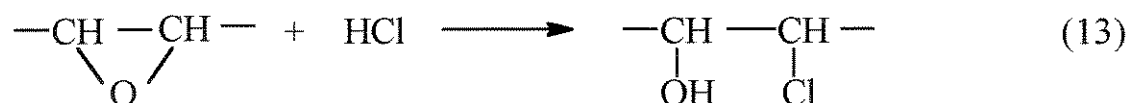
Quando aquecidos à temperatura de aproximadamente 160°C, os plastificantes se convertem em produtos tenazes, tipo borracha, o que facilita uma mistura molecular com o polímero. Em alguns processos a pasta só se fluidifica inicialmente de uma maneira parcial obtendo-se "pré-géis" pastosos, e a gelificação completa se realiza na etapa posterior.

Os plastificantes ftálicos (como DOP) são os mais largamente empregados em função do preço relativamente baixo e da obtenção de boas propriedades gerais do produto acabado. No caso do DOP (Ftalato de di-2 etilhexila), outro fator importante é seu uso permitido pelo FDA (Food and Drug Administration), em determinadas doses, para produtos médicos. O

plastificante secundário mais utilizado é o óleo de soja epoxidado que também atua sinergeticamente com estabilizantes a base de Ba, Cd e Zn na estabilização térmica do PVC.

Os óleos epoxidados e outros compostos similares são bons plastificantes e excelentes estabilizantes frente a luz, para compostos de PVC e são frequentemente utilizados em pequenas quantidades.

Estudos realizados por Anderson[15] e Hoang[16], tem mostrado que os compostos epóxi são capazes de se ligar com cloreto de hidrogênio de acordo com a reação (13) sendo também capazes de substituir átomos de Cloro lábil no PVC sobre a influência catalítica de íons de Cádmio ou Zinco conforme mostrado na reação (14).



Devido ao tamanho molecular destes compostos, sua difusão no PVC, à temperatura ambiente, é muito lenta. Porém à temperatura de aproximadamente 150°C a mistura das moléculas é possível em pouco tempo, dando lugar a produtos cuja flexibilidade depende do tipo e da quantidade de plastificante utilizado.

2.7.2-Estabilizantes

A estabilização de um material polimérico têm como objetivo fornecer proteção contra os agentes potencialmente nocivos à sua estrutura molecular, mantendo assim as características previstas para seu

desempenho adequado e assegurando desta forma uma maior vida útil ao material polimérico, conforme os requisitos de suas várias aplicações.

Quando dois ou mais estabilizantes são incorporados a um polímero, dependendo da estrutura e da reatividade das espécies formadas, diferentes interações poderão ocorrer, tais como:

- interações diretas entre os aditivos e o polímero.
- interações entre os produtos de fotólise gerados pelos aditivos.
- interações entre os produtos de fotólise gerados pelos aditivos e o polímero.
- interações entre os aditivos e os produtos gerados na degradação do polímero.

Destas interações podem surgir três tipos de efeitos[17]:

- Efeito aditivo

• Quando a estabilização alcançada pelo sistema polimérico é a soma das estabilizações oferecidas pelos estabilizantes separadamente. Este efeito é esperado quando são combinados estabilizantes que atuam com mesmo mecanismo, por exemplo, quando dois absorvedores UV compõem um sistema polimérico.

- Efeito antagônico

• Quando a estabilização alcançada pelo sistema polimérico é menor que a soma das estabilizações oferecidas pelos estabilizantes separadamente.

- Efeito de sinergia:

• Quando a proteção oferecida ao sistema polimérico é superior à soma das estabilizações dadas pelos estabilizantes separadamente.

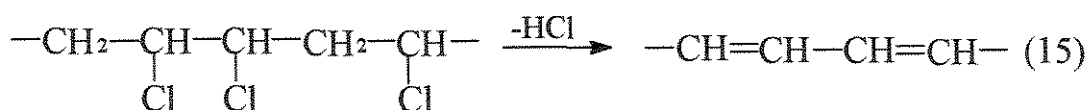
A seleção de um estabilizante se faz de uma forma sistemática e empírica; os fatores mais importantes são os seguintes:

- 1- O tipo de polímero utilizado.
- 2- A natureza dos outros componentes presentes.
- 3- O custo dos estabilizantes que se deseja para obter a estabilização adequada no molde e para assegurar uma determinada duração do material.
- 4- A transferência do composto para o molde requerido.
- 5- A toxicidade.
- 6- A influência do estabilizante sobre a lubrificação, impressão, solda com calor, dentre outros.

2.7.2.1- Estabilizantes térmicos

É bem conhecido o fato de que o aquecimento do PVC acima de 70°C é prejudicial para as propriedades do polímero. Assim, as temperaturas de processamento utilizadas na prática (150-200°C) causam uma degradação excessiva deste polímero.

Deste modo, os estabilizantes térmicos são adicionados para impedir ou controlar a decomposição do PVC, a níveis mínimos, evitando a degradação das cadeias poliméricas responsável pela alteração de cor e redução das propriedades do produto. Neste caso os estabilizantes atuam pela absorção química do HCl que é liberado na decomposição do polímero reduzindo sua influência catalítica durante a transformação do composto e utilização do produto final. Um dos possíveis mecanismos que tentam explicar a degradação do PVC, propõe a liberação do ácido clorídrico (HCl), e a formação de duplas ligações como mostrado na reação(15).



Cabeça-cauda

Ótimos efeitos de sinergia são conseguidos nos seguintes sistemas combinados de estabilização Ba/Cd, Ba/Zn e Ba/Cd/Zn; os quais exigem a colocação de um estabilizante secundário do tipo óleo de soja epoxidado.

A influência que oxigênio exerce sobre as resinas difere conforme o metal presente, tal como Bário ou Cádmio, por exemplo.

Estabilizantes a base de Ba são eficientes a altas temperaturas de transformação e prolongado período de exposição ao calor. Aqueles a base de Cd e Zn são mais efetivos durante o estágio inicial de fusão e por consequência minimizam o amarelecimento inicial. No caso de plastisóis, os sistemas líquidos apresentam a vantagem de uma maior facilidade de dispersão[17].

2.7.2.2-Estabilizantes à radiação ultravioleta (UV)

Uma das classes principais de estabilizantes são os absorvedores de luz ultravioleta que quando adicionados aos polímero em concentrações que variam 0,5-1,5%, absorvem preferencialmente radiações de alta energia de forma não prejudicial[18].

O mecanismo de atuação dos estabilizantes de UV ocorre por tautomeria, havendo rearranjo intramolecular sob o efeito da energia absorvida. Após esta energia ser liberada na forma de calor, fosforescência ou vibrações, o absorvedor de UV retorna a sua estrutura inicial. Um absorvedor de radiação bastante conhecido é a hidroxibenzofenona, que se divide em dois compostos, mono e di, que são: 2-hidroxibenzofenona e 2,2'-dihidroxibenzofenona. O primeiro apresenta ligeira coloração amarela

e possui a propriedade de estabilizar a radiação inferior a 380nm. O segundo é um absorvedor potente e eficiente que abrange todas as radiações UV. Como a absorção se inicia na região das radiações visíveis, o composto adquire tonalidade ligeiramente amarelada. Na Figura 5 é mostrado o mecanismo de atuação das benzofenonas.

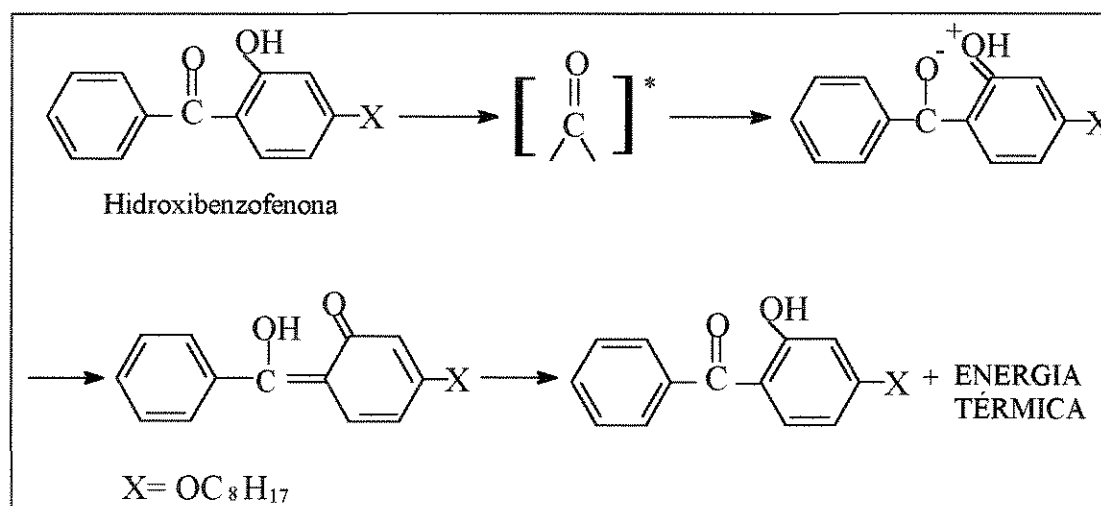


Figura 5: Mecanismo de dissipação da energia UV absorvida pelo tipo 2-hidroxi-benzofenona[19].

2.8- Degradação do PVC por radiação gama (γ)

A degradação é qualquer reação química destrutiva dos polímeros, que pode ser causada por agentes físicos e/ou agentes químicos. A degradação causa uma modificação irreversível nas propriedades dos polímeros, sendo evidenciada pela deterioração progressiva destas, incluindo o aspecto visual dos mesmos[19].

O conceito de degradação, quando aplicado a sistemas poliméricos convencionais, é mais amplo e pode também abranger efeitos físicos que conduzem a perda de função do material polimérico. Um exemplo destes efeitos físicos é a perda de plastificante, por migração ou por evaporação.

Por razões práticas, a degradação de polímeros é classificada de acordo com os vários modos de iniciação; térmica, mecânica, fotoquímica,

por radiação de alta energia, biológica e química. A fotodegradação diz respeito às mudanças físicas e químicas causadas pela irradiação do polímero com a radiação ultravioleta UV ou visível, que deve ser absorvida pelo substrato, através de seus grupos cromóforos.

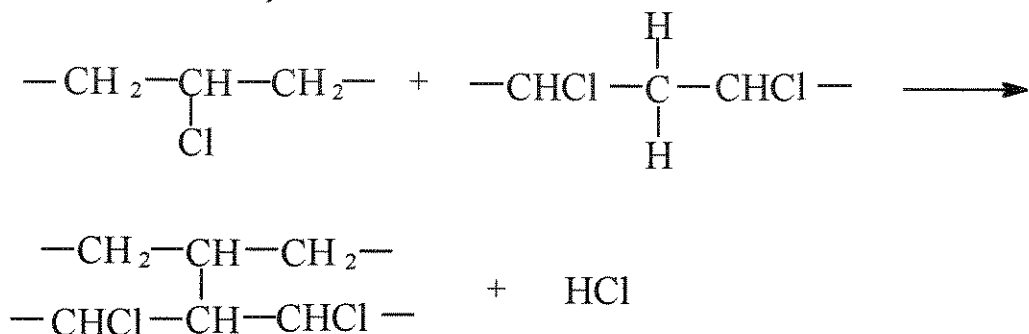
A radiação de alta energia, como a radiação eletromagnética dos raios X e raios γ ou radiação de partículas (raios α , elétrons acelerados, neutrons), não é específica com respeito à absorção, já que todas as partes da molécula são capazes de interagir diretamente com a mesma. A característica essencial da irradiação de um polímero orgânico com radiação de alta energia é que, ao passar pela amostra, essa radiação fornece energia pela interação com elétrons ligantes, que podem adquirir energia suficiente para serem removidos da cadeia macromolecular e formarem espécies iônicas. Estes elétrons ligantes são promovidos a níveis de energia anti ligantes, levando à formação dos radicais. No caso da radiação UV, a extensão da degradação aumenta com o tempo de exposição e depende do comprimento de onda. Para as radiações de alta energia, a degradação aumenta com a dose aplicada.

O PVC, como a maior parte dos plásticos, é susceptível ao calor, luz, envelhecimento e radiação de alta energia. A sensibilidade deste polímero é ilustrada pela formação de cloreto de hidrogênio (HCl), alteração de cor, mudança nas propriedades mecânicas e pelo decréscimo ou aumento do peso molecular como resultado da cisão de cadeia ou formação de ligações cruzadas, respectivamente[20].

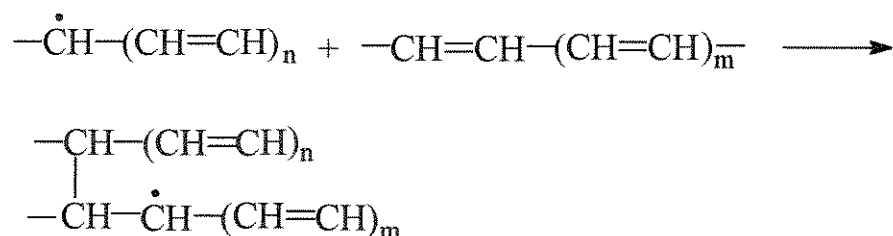
Chapiro, em 1956, propôs que a coloração do PVC ocorrida após a irradiação é devida a estrutura de polienos conjugados e radicais livres oclusos[21].

Em 1986, Zahran e colaboradores, propuseram os seguintes mecanismos para a cisão de cadeia ou a reticulação do PVC irradiado com radiação γ [22]:

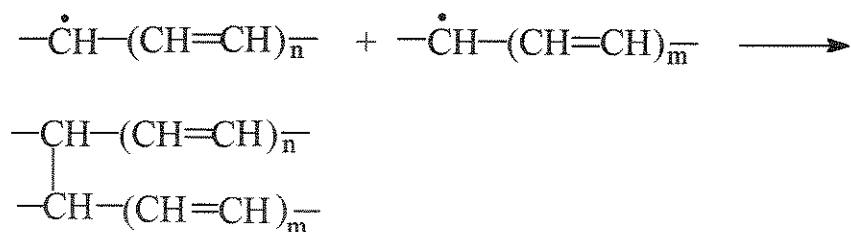
- Desidrocloração intermolecular



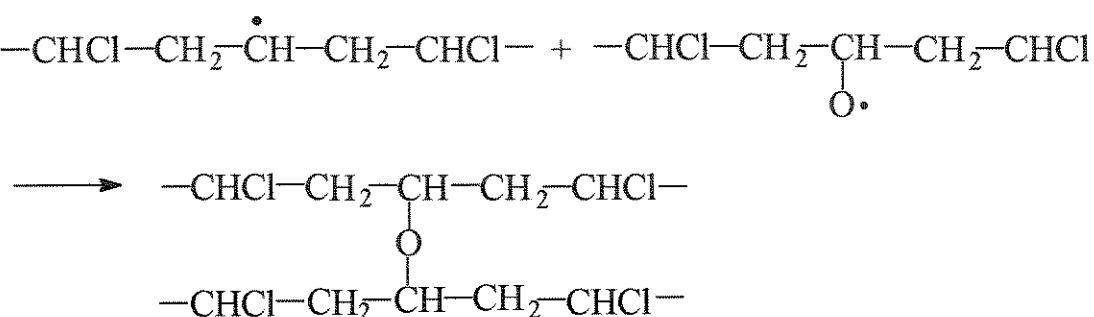
- Processos de adição pelo mecanismo de transferência de um elétron desemparelhado de um radical polienil para um dupla ligação de outro sistema conjugado.



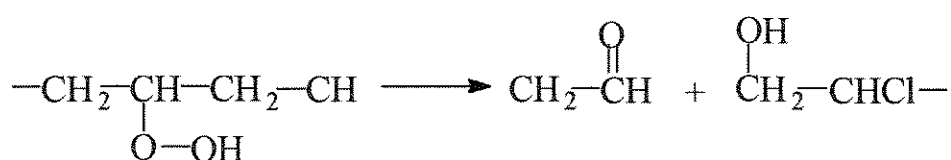
- Combinação de dois radicais polienos.



- Radicais peróxidos em presença de oxigênio podem participar da reação de reticulação por terminação.



- O hidroperóxido pode decompor-se para formar aldeído e álcool provocando a quebra da cadeia principal.



Poucos são os trabalhos que tratam do efeito da radiação de alta energia em PVC plastificado ou estabilizado. Irradiando-se com raios γ o PVC estabilizado com epóxidos, observou-se um decréscimo na liberação do HCl, mesmo em altas doses de irradiação [23]. Este decréscimo foi menor quanto maior a dose aplicada.

Estudos realizados em 1981 por Hegazy e colaboradores[24] amostras de PVC plastificadas com ftalato de di-2-etilhexila (DOP) e com estabilizantes epóxidos e estearatos de Ca-Zn, mostraram que a liberação de gases é bem menos acentuada do que as amostras puras irradiadas. Os gases que foram liberados com irradiação foram; HCl (produto principal no caso da amostra pura), H₂, CO₂, CO e CH₄. Os resultados obtidos indicam que realmente a presença de plastificante inibe o efeito da degradação do PVC irradiado com radiação γ .

2.9- Gelificação e fusão do plastisol.

Segundo a norma ASTM 833-80, gel é definido como sendo um estado intermediário entre líquido e sólido que ocorre no estágio inicial de aquecimento durante o processo de fusão[25]. No aquecimento ocorre a absorção de plastificantes pelas partículas de resina de PVC, formando um gel de baixa resistência. A essa mudança morfológica do composto denominamos **gelificação**. No entanto, diferentes resinas com viscosidades equivalentes a baixas taxas de cisalhamento e peso molecular equivalente apresentam diferenças grandes quanto a temperatura de gelificação. Isto é atribuído ao recobrimento do emulsificante que reveste a partícula e a velocidade com que este é dissolvido pelo plastificante para penetração na partícula de resina.

Sob aquecimento contínuo, ocorre uma segunda mudança morfológica no composto, denominada de **fusão**. Esta mudança ocorre devido a interpenetração das moléculas de plastificante entre as cadeias do polímero, formando uma solução sólida que ao ser resfriada adquire elevada resistência química e mecânica.

A gelificação e a fusão do plastisol são mudanças morfológicas acompanhadas de alterações de propriedades, de acordo com as etapas:

1- Plastisol a temperatura ambiente: partículas de PVC dispersas em plastificante.

2- Pré-gelificação: temperatura varia de 40 a 60°C; partículas de PVC se incham pela absorção do plastificante.

3- Gelificação: temperatura varia de 50 a 80°C; partículas unidas após incorporação de todo o plastificante livre.

4- Fusão parcial: temperatura varia entre 100 e 160°C; plastificante inicia dissolução do polímero.

5-Fusão: temperatura varia de 120 a 180°C; plastificante está uniformemente distribuído ao longo das cadeias do polímero.

A Figura 7 mostra estas etapas ocorridas no plastisol variando a temperatura desde a ambiente até a temperatura de fusão do mesmo. Enquanto no plastisol temos partículas de PVC dispersas no plastificante, no produto final é o plastificante que esta disperso no polímero[26].

Para se obter a mais baixa temperatura de gelificação e fusão do plastisol utiliza-se plastificantes com alto poder de solvatação, tais como: ftalato de butil benzila (BBP) ou um copolímero de cloreto de vinila e acetato de vinila.

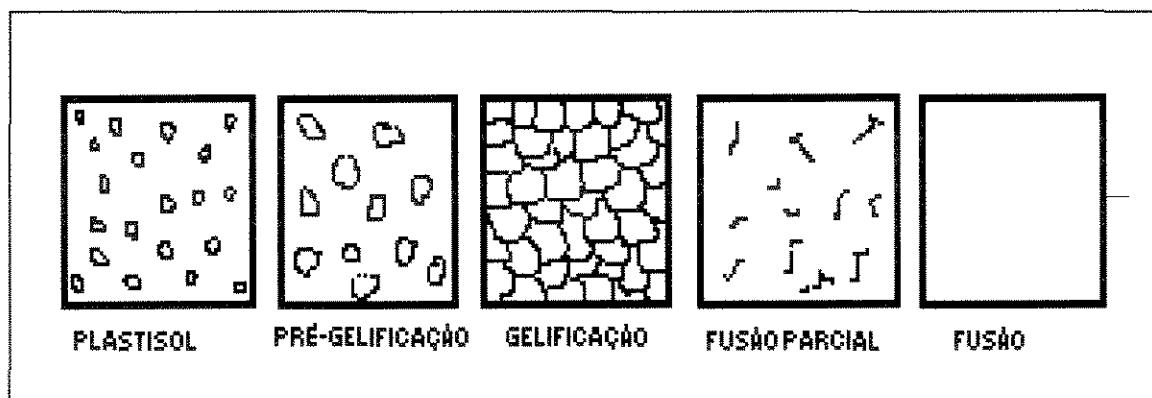


Figura 6: Mudanças morfológicas ocorridas em plastisols desde a temperatura ambiente até temperatura de fusão do mesmo.

2.10- Estudo da radiação

Os efeitos da radioatividade foram observados por volta de 1867, por Niece de Saint-Victor, que notou um escurecimento de emulsões de cloreto de prata na presença de sais de urânio. Em 1896, o fisico francês Antoine Henri Becquerel verificou que sais de urânio emitiam radiações denominadas por ele de **radiação penetrante** as quais eram capazes de produzir sombras de objetos metálicos sobre chapas fotográficas, envoltas em papel preto. Finalmente em 1898, Marie Curie reconheceu que o

fenômeno observado pela radiação penetrante era o mesmo para o urânio, bem como para o rádio e o polônio, dois elementos que ela descobriu. Além disso, ela observou também que a radiação tinha características similares à dos raios X, descobertos por Roentgen em 1895.

Em 1899, Rutherford constatou que dois tipos de radiação são emitidos pelos sais de urânio, as quais denominou de alfa e beta. Curie e Villard, em 1900, descobriram ainda um terceiro tipo de radiação, o qual eles chamaram de gama. Em 1908, foi observado que as radiações alfa e beta correspondem a um campo magnético e os raios gama não. Foi constatado também que a radiação gama é uma radiação eletromagnética com propriedades idênticas aos raios X. A diferença entre essas duas radiações é que os raios gama são originados de dentro do núcleo, enquanto que os raios X são produzidos na porção extra-nuclear do átomo[27].

2.10.1- Radiação eletromagnética

Segundo Cunningham, a radiação é definida como a propagação de energia através do espaço ou da matéria, sendo normalmente dividida em dois grupos[28,29]:

- Radiação corpuscular

- Radiação eletromagnética

-Radiação corpuscular

Este tipo de radiação consiste em partículas de matéria em movimento, e o tamanho destas partículas varia conforme mostra a Tabela 3, e a energia que transportam é igual a sua energia cinética como mostra a equação (1):

$$E_c = \frac{1}{2}MV^2, \quad (1) \quad \text{onde: } M = \text{massa} \\ V = \text{velocidade}$$

Tabela 3: Propriedades de várias partículas subatômicas[29].

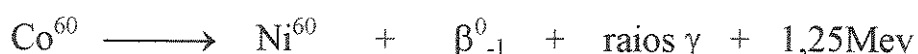
Nome	Símbolo	Carga	Massa (unidade massa atômica)	Massa (Kg)
Fóton	γ	0	0	0
Elétron	e^-	-1	$5,5 \times 10^{-4}$	$9,1 \times 10^{-31}$
Próton	p	+1	1,00728	$1,7 \times 10^{-27}$
Neutron	n	0	1,00867	$1,7 \times 10^{-27}$
Positron	e^+	+1	$5,5 \times 10^{-4}$	$9,1 \times 10^{-31}$
Alfa	α	+2	4,00099	$6,6 \times 10^{-27}$
Neg. Meson	π^-	-1	$1,5 \times 10^{-1}$	$2,5 \times 10^{-28}$

-Radiação eletromagnética

É definida como o transporte de energia através do espaço, como uma combinação de campos elétricos e magnéticos, e a amplitude de ambos varia em função do tempo. A luz visível, as ondas de rádio e radar, a luz ultravioleta e os raios X, são exemplos de radiação eletromagnética tem-se,

•Raios gama (γ)

Os raios gama (γ) são produzidos por transições nucleares, ou seja, quando o núcleo de um átomo não é estável. Os núcleos são formados por partículas subatômicas que são os prótons e neutrons onde somente determinados estados destas partículas são estáveis. Quando a configuração não é estável, se diz que o núcleo está excitado, e que se 'desintegrara' para se obter uma configuração mais estável. Tem-se como exemplo de geração de radiação γ , a desintegração do cobalto-60 onde os raios γ são produtos de reações nucleares, do Co^{60} , não estável, o qual decai para Ni^{60} emitindo radiação β e γ .



● Raios X

Os raios X são emitidos cada vez que uma partícula carregada sofre uma aceleração ou desaceleração trazendo variações nos orbitais eletrônicos das camadas K, L ou M do átomo. Um exemplo de raios X são os que utilizam uma corrente de alta voltagem para acelerar os elétrons através do trecho entre o filamento (o catodo) e o alvo (o anodo). Os elétrons adquirem energia cinética em função de sua velocidade e sua massa, porém ao chegarem no alvo, os elétrons são desacelerados rapidamente, ao interagirem com átomos do alvo[30].

2.10.2- Absorção das radiações eletromagnéticas pela matéria.

A interação dos fótons com as estruturas biológicas depende basicamente de sua energia e do número atômico (Z) do meio absorvente.

O ICRU (International Commission on Radiation Units and Measurements, 1971) recomenda a seguinte terminologia em relação a radiação ionizante, que enfatiza as diferenças de integração das partículas carregadas com a matéria[31]:

- São **diretamente ionizantes** as partículas carregadas, como por exemplo, os prótons e elétrons, pois possuem energia cinética suficiente para romper as ligações químicas das moléculas.

- São **indiretamente ionizantes** as partículas não carregadas como as radiações eletromagnéticas (raios X e γ) e os neutrons. Elas não provocam diretamente a ruptura das ligações químicas, porém produzem partículas carregadas com alta energia cinética que causam essas rupturas.

A interação dos raios X e γ com a matéria é idêntica. Quando os fótons passam através da matéria, eles podem sofrer interações com os elétrons, com os núcleos ou com o campo elétrico próximo ao núcleo. Em cada caso, a interação pode ser do tipo elástica ou inelástica. Se a interação

é elástica, qualquer perda de energia do fóton torna-se energia cinética do alvo, enquanto que na interação inelástica uma certa quantidade da energia perdida do fóton pode ser usada na excitação ou ionização.

Os fótons transferem energia por interações com os átomos de um meio material através de 3 importantes mecanismos, conhecidos como; efeito fotoelétrico, efeito Compton e produção de pares eletrônicos[27,28,32]. Cada um dos fótons incidentes sofre um desses processos e transfere parte de sua energia a um ou mais elétrons do meio, na forma de energia cinética. O elétron envolvido é chamado "elétron secundário" e a medida que viaja no meio material provoca a ionização e excitação por interações eletromagnéticas com os átomos do meio.

-Efeito fotoelétrico

O efeito fotoelétrico é a interação entre o fóton que incide e um átomo do meio absorvente. Neste processo, o átomo atua diminuindo a quantidade de movimento, e o fóton é totalmente absorvido. Em geral, um elétron da orbita atômica K ou L é expulso em direção ao meio circundante. Este elétron é então denominado de **fotoelétron**, e perde sua energia cinética em processos de excitação e ionização que envolvem os átomos e as moléculas vizinhas. O átomo permanece excitado, com uma posição vazia no orbital K ou L. Portanto, após o processo de absorção fotoelétrica, um elétron ocupa um vazio (posição vacante), geralmente com a emissão de um raio.

- Efeito Compton

Uma parte da energia do fóton é dada para o elétron com o qual ele interage, e o fóton se dispersa em outra direção com uma energia menor. Este elétron denomina-se **elétron Compton** e perde sua energia cinética em processos de excitação e ionização.

Compton em 1923, fez com que um feixe de raios X de comprimento de onda λ incidisse sobre um alvo de grafite. Mediu-se a intensidade dos raios X espalhados como função de seu comprimento de onda, para vários ângulos de espalhamento. E observou que embora o feixe incidente consista essencialmente de um único comprimento de onda λ , os raios X espalhados tem máximos de intensidade em dois comprimentos de onda; um deles é o mesmo que o comprimento de onda incidente, e o outro, λ' , que é maior que λ por uma quantidade $\Delta\lambda$. Este foi denominado de “deslocamento Compton” $\Delta\lambda=\lambda'-\lambda$, varia com o ângulo segundo o qual os raios X espalhados são observados.

Compton interpretou seus resultados experimentais supondo que o feixe de raios X incidente não era uma onda de frequência ν , mas um conjunto de fótons cada um com energia $E=h\nu$, e que esses fótons colidiam com os elétrons livres do alvo da mesma forma que colidem duas formas de bilhar.

Observou que a frequência ν da radiação espalhada era independente do material que constituía o alvo. Compton supôs que o espalhamento era devido a colisões entre os fótons e os elétrons do alvo. E que os elétrons que participavam do processo de espalhamento estavam livres e inicialmente em repouso.

- Produção de pares eletrônicos

Neste processo ocorre a interação entre o fóton incidente e o campo elétrico do núcleo de um átomo do meio absorvente. Nesta interação, quando o fóton tem energia que excede 1,02MeV (energia equivalente a massa de dois elétrons), e passa próximo a um campo elétrico existente ao redor do núcleo de um átomo, sua energia é totalmente absorvida produzindo um elétron e um pósitron (anti-matéria). O elétron e o pósitron, são denominados de **par eletrônico**, e perdem sua energia cinética em

processos de excitação e ionização dos átomos e das moléculas do meio absorvente.

Em 1932 Carl Anderson descobriu o pósitron. Essa partícula possui todas as propriedades de um elétron, exceto o sinal de sua carga (e o seu momento magnético) que é oposto ao do elétron, portanto o pósitron é considerado um elétron carregado positivamente.

O pósitron é produzido com uma energia cinética um pouco maior que a do elétron porque a interação coulombiana do par (elétron e pósitron) com o núcleo positivamente carregado causa uma aceleração no pósitron e uma desaceleração no elétron.

Intimamente relacionado com a produção de pares está o processo inverso, chamado de aniquilação de pares. Um elétron e um pósitron, estando essencialmente em repouso próximos um do outro, se unem e são aniquilados. A matéria desaparece e em seu lugar obtem-se energia radiante.

Um pósitron ao passar através da matéria perde sua energia em colisões sucessivas até se combinar com um elétron formando um sistema ligado chamado "positrônio". O "átomo" de positrônio tem uma vida curta, decaindo em fótons de aproximadamente 10^{-10} segundos depois de sua formação.

2.10.3- Unidades

Em 1928 o ICRU, formalmente adotou o "Roentgen" como sendo uma unidade de radiação. O "Roentgen" é definido como a quantidade de raios X ou γ , que associada a uma emissão corpuscular de 1cc de ar (0,001293g de ar), produz íons de ambos os sinais que carregam uma unidade eletrostática de carga, nas condições normais de temperatura e pressão, CNTP. O símbolo da unidade "Roentgen" é **R**. Devido ao

"Roentgen" só medir radiações eletromagnéticas (X ou γ), ele não pode ser usado para medir outras radiações ionizantes como as partículas beta. Criou-se uma outra unidade denominada **RAD** ("Radiation Absorbed Dose"). Portanto, o ICRU introduziu dois conceitos distintos para unidades, que são:

- Para exposição às radiações, usa-se a medida em "Roentgen".
- Para absorção de radiação, usa-se a medida em RAD.

A **dose absorvida** é definida como a energia depositada pela radiação ionizante por unidade de massa do material irradiado, e pode ser expressa como:

$$\text{Dose Absorvida, } D = \frac{d\bar{E}}{dm} \left[\frac{\text{Energia}}{\text{massa}} \right]$$

$d\bar{E}$ = é a média da energia depositada pela radiação ionizante pela massa, dm , da matéria.

ICRU 33, em 1980, introduziu uma nova unidade ao sistema SI, denominada de gray(Gy), foi definida como[28,33,34]:

$$1\text{rad}=100\text{erg/g}$$

$$1\text{Gy}= 1\text{J/Kg}=10^7\text{erg}/100^3\text{g}=100\text{rad}$$

CAPÍTULO III- MATERIAIS E MÉTODOS

III-MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Materiais

Neste trabalho foi usada resina de poli(cloreto de vinila)-PVC para pastas, obtida pelo processo de polimerização em emulsão, na forma de um pó fino e branco, de alto peso molecular, chamada comercialmente de NORVIC EP131, fornecida pela CPC(Companhia Petroquímica de Camaçari).

Especificações técnicas[35]:

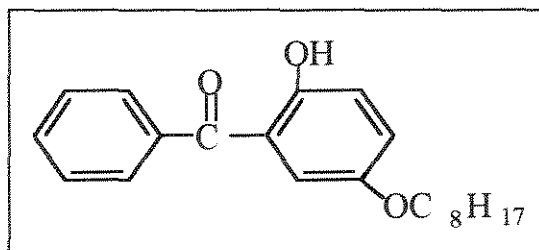
Propriedades	Unidade	Valor
Valor K	-	72
Materiais Voláteis	%	$\leq 0,4$
Viscosidade Brookfield(60p.c.r DOP)	cP	≤ 80.000
Granulometria $> 63\mu\text{m}$	%	≤ 1

Os estabilizantes térmicos, utilizados, fornecidos pela Scandiflex do Brasil S.A foram;

- O sistema BaCdZn(Bario, Cádmio e Zinco respectivamente) líquido.
- Óleo de soja epoxidado

Como estabilizante a radiação de alta energia, foi utilizado:

• 2-Hidroxi-4-n octiloxibenzofenona, conhecido comercialmente como Chimassorb 81, fornecido pela Ciba-Geigy do Brasil, que é um derivado da 2-hidroxi-benzofenona, e tem a seguinte fórmula estrutural [36];



e as seguintes propriedades físicas e químicas;

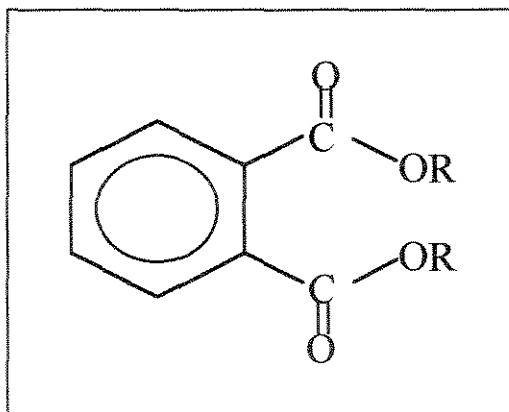
-Aparência: pó fino

-Ponto de fusão: 48°C

-Pureza: 99,5%

Possui também pouco poder de migração, portanto, baixa tendência a exudação.

Como plastificante utilizamos o DOP(ftalato de di-2-etilhexila) desodorizado, conhecido comercialmente como Scandinol 1000, produzido pela Scandiflex do Brasil S.A. Este produto tem como características o baixo custo, boa compatibilidade e disponibilidade. Os plastificantes ftálicos são obtidos pela reação do anidrido ftálico com álcool monohídrico e possuem a seguinte estrutura;



O DOP quando utilizado no PVC flexível é considerado como plastificante padrão, e portanto, é usado como produto de comparação com outros plastificantes em relação a propriedades térmicas e mecânicas.

3.2- Métodos

Este trabalho foi dividido basicamente em quatro partes: o estudo dos plastificantes a serem utilizados na formulação do PVC, formulação do material “bolus”; breve estudo da degradação do “bolus” de PVC em relação a radiação gama(γ) e uma quarta parte que se refere a absorção da radiação pelo material "bolus".

PARTE I: Estudo dos plastificantes

Utilizou-se nesta etapa os seguintes equipamentos:

- Viscosímetro Castor- Severs, de diâmetro=0,317cm, pressão=90psi. Este instrumento é um reômetro onde a pasta é extrudada por um gás, geralmente Nitrogênio, a condições de pressão padrão, através de um corpo de dimensões padrões. As medidas são feitas, a cada diferente valor de pressão (usando como referência as normas ISO e ASTM, dentro de variações de 100-2500KPa e 69-690KPa, respectivamente)[7,37]. Neste equipamento as medidas das propriedades reológicas são feitas em gradientes elevados de velocidade.

-Viscosímetro rotacional Brookfield, modelo RVTD, 20r.p.m, haste nº 7. Este instrumento mede a viscosidade em termos da variação do torque em uma haste rotacional de uma composição inferior a testada. A combinação do tamanho da haste (que é designada por um número) e velocidade da haste, são selecionadas de acordo com a viscosidade característica do material e a precisão da medida desejada. A "viscosidade Brookfield" de uma pasta,

geralmente é expressa em unidades convencionais (Pa, P, cP), e estes valores são calculados através de fórmulas envolvendo fatores que representam a velocidade da haste (para um tamanho particular de haste). Este viscosímetro rotativo é usado para medida das propriedades reológicas a baixo gradiente de velocidade[7,38].

-Para estudo dos plastificantes foram feitas quatro formulações variando o tipo de plastificante (Tabela 4). As composições foram feitas em um misturador planetário da Semco, com rotação de 50r.p.m., por 30min. e foi feito um vácuo de 0,92Kgf/cm².

Tabela 4: Formulações das composições utilizadas para o estudo dos plastificantes.

	FORMULAÇÕES			
	I	II	III	IV
Norvic EP131	100	100	100	100
DOP ¹	60	-	-	-
DIBP ²	-	60	-	-
DBP ³	-	-	60	-
BBP ⁴	-	-	-	60
Mark BB (BaCdZn líq.)	2	2	2	2

¹ DOP= Ftalato de di-2-etilhexila

² DIBP= Ftalato de diisobutila

³ DBP= Ftalato de dibutila

⁴ BBP=Ftalato de butil benzila

PARTE II: Formulação do material “bolus”

-Após o estudo dos plastificantes obteve-se a seguinte formulação, mostrada na Tabela 5, para ser utilizada como "bolus".

Tabela 5: Formulação final do plastisol à ser utilizado como "bolus".
Unidade esta expressa em p.p.r*.

COMPONENTES	ppr
Resina Norvic EP131	100
Plastificante DOP	380
Mark BB (BaCdZn líq.)	1,50
Óleo de Soja Epoxidado	2,25
Chimassorb 81	1,25
Silicone	5,00

A composição foi feita utilizando-se um misturador planetário Suprilab, com rotação de 10r.p.m., por um tempo de 30min, em banho de 40°C. A gelificação foi feita em estufa à temperatura de 160°C por 40min.

- Determinou-se a densidade específica do material obtido através da ASTM D 792-66. Neste método utiliza-se uma balança analítica equipada com um suporte estacionário com um panela de imersão acima ou sob a balança. As amostras do material de vários tamanhos são pesadas. Após, as amostras são suspensas por um fino fio de arame ligado a balança e imergido completamente em água destilada.

* p.p.r= partes por resina

O peso da amostra é determinado. A gravidade específica da amostra é calculada usando-se a seguinte fórmula [39]:

$$\text{gravidade específica (gs)} = \frac{a}{(a + w) - b}$$

onde: a - peso da amostra no ar

b - peso da amostra e arame na água

w - peso da panela totalmente imersa e do arame parcialmente imerso.

A temperatura utilizada por este método é de 23°C que é a mais adequada para a maioria dos plásticos.

A densidade do plástico é dado pela seguinte fórmula:

$$D^{23C}, \text{ g/cm}^3 = \text{gs} \times 0,9975$$

PARTE III: Estudo da degradação

-Para o estudo da degradação, o material "bolus" foi irradiado com uma fonte de raios γ contendo uma cápsula de cobalto-60, utilizado comumente para esterilização de produtos médico-hospitalares, com uma dose de 78kGy, que corresponde aproximadamente 3.000 vezes a dose necessária para tratamento radioterápico (0,025Gy). Não se observou qualquer alteração de cor do mesmo.

-O "bolus" foi irradiado com uma fonte de raios γ contendo uma cápsula de Cobalto-60 com doses de 18,8kGy, 37,0kGy, 56,0kGy e 75,0kGy, e submetidas em seguida às medidas de dureza. Para tais medidas utilizou-se um

Durometro Shore, no qual possui duas escalas, A e D, que são usadas para materiais maleáveis e duros, respectivamente. A escala A é aplicável somente a materiais como PVC flexível.

-Das amostras do material irradiado foram feitas análises de FT-IR (espectroscopia na região do infravermelho por transformadas de Fourier) [Apêndice 1] da resina; o método utilizado para extração da resina da composição de PVC foi baseada no trabalho de Haslam e Soppet[40] que envolve a extração com éter e acetona. As amostras foram tratadas inicialmente em acetona por um tempo de 20 horas, e tratadas em éter por mais 20 horas. O peso das amostras variou de 2 a 3 gramas e eram transferidas para o dedal de extração Soxhlet, de acordo com o esquema da Figura 7.

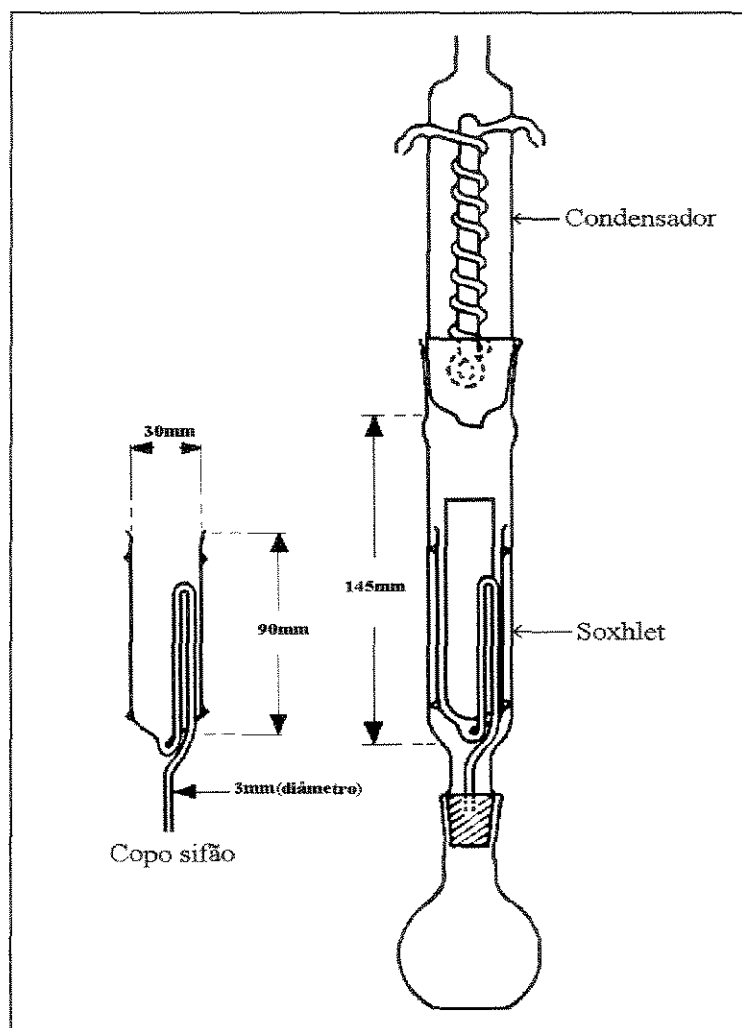


Figura 7: Esquema de extração da resina de PVC das formulações utilizadas.

Da resina extraída, fez-se o filme para FT-IR, usando-se como solvente o THF (tetrahidrofurano).

PARTE IV: Absorção da radiação pelo material desenvolvido ("bolus")

-Foram construídas as curvas de absorção da radiação com a profundidade do meio irradiado, quando o meio era acrílico (lucite), que é um material normalmente utilizado como dosímetro para calibração de aceleradores de

elétrons. O mesmo procedimento se adotou quando o meio era composto de uma camada do material desenvolvido ("bolus") e de camadas de lucite conforme mostra a Figura 8. Neste último, a ionização foi medida na interface entre os materiais com o feixe incidindo do lado contendo o material em estudo.

A ionização foi medida por meio de uma câmara de ionização de placas paralelas (fabricante: PTW, modelo: 23343) conectada a um eletrômetro de precisão (fabricante: Victoreen, modelo: 500), com o centro do volume sensível posicionado sob o raio central de feixes de elétrons de $10 \times 10\text{cm}^2$, produzido por um acelerador linear fabricado para uso em radioterapia (fabricante: Siemens, modelo: Mevatron 74)[Apêndice 2]. Este aparelho produz feixes de elétrons monoenergéticos de seis energias na faixa 6 a 12MeV.

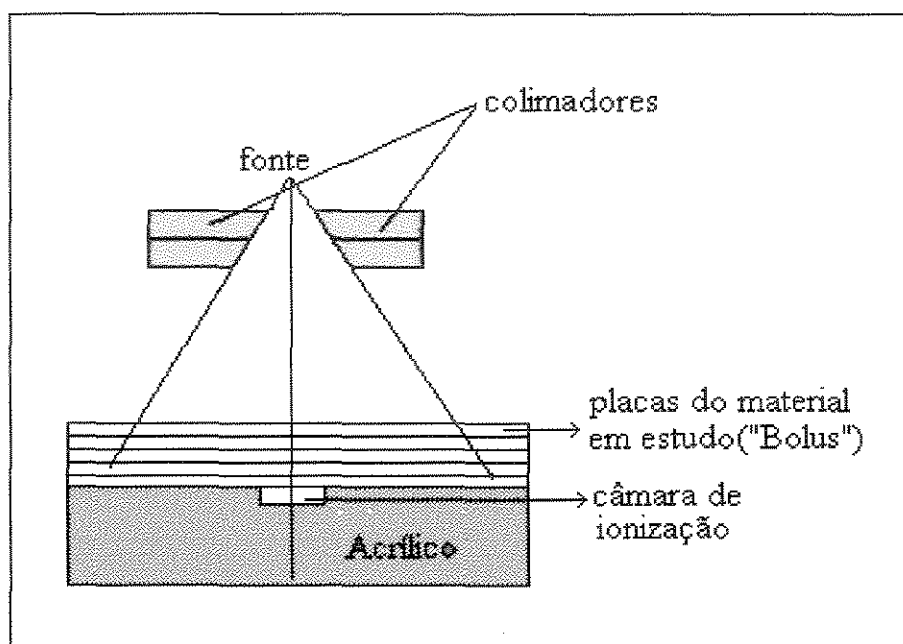


Figura 8: Esquema da montagem usada para estudar a absorção dos materiais em feixes de elétrons.

CAPÍTULO IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Estudo dos plastificantes

Com a utilização do pastisol como simulador de tecido houve a necessidade de se fazer uma seleção do plastificante a ser usado na formulação do mesmo, uma vez que é pioneira este tipo de aplicação no Brasil. Como pode-se verificar através de levantamento bibliográfico, a literatura não possui qualquer estudo com respeito às propriedades dos plastificantes mais utilizados comercialmente na formulação do PVC. Assim, visando trabalhos posteriores a este, optou-se por fazer tais estudos, utilizando-se de propriedades que variam desde a viscosidade à estabilidade térmica dos plastificantes.

Usando as formulações da Tabela 4, obteve-se um quadro comparativo entre plastificantes de alto poder de solvatação usando o DOP como referência, como mostra a Tabela 6.

É possível observar na Tabela 6, que:

- Quanto mais baixos, forem a(o);
 - Viscosidade Brookfield e Severs
 - Envelhecimento Brookfield e Severs
 - Temperatura de Gelificação e de Fusão
 - Peso Específico
 - Perda de Massa
 - Dureza, melhor será para o produto final pois tais propriedades irão influenciar no processamento, nas características mecânicas e físicas do mesmo. Como por exemplo, no caso de se querer obter um produto que necessite ficar muito tempo estocado, a sua perda de massa terá que ser a menor possível. Por outro lado, quanto mais alta for a estabilidade térmica,

melhor, pois tal propriedade é muito importante no caso de se desejar um produto que irá sofrer variações de temperatura desde seu processamento até seu transporte e armazenamento.

A Tabela 7, apresenta os resultados das análises feitas nas formulações da Tabela 4.

Tabela 6: Propriedades comparativas dos plastificantes em relação ao DOP.

PROPRIEDADES MEDIDAS	PLASTIFICANTES		
	DIBP	DBP	BBP
Viscosidade Brookfield inicial	+1	+1	-1
Envelhecimento Brook. relativo (percentual)	-3	-4	-2
Envelhecimento Brookfield absoluto	-1	-4	-2
Viscosidade Severs inicial	-1	+1	-3
Envelhecimento Severs	-1	-2	-3
Temperatura de Gelificação	+1	+3	+2
Temperatura de Fusão	+4	+3	+2
Dureza	+3	+2	+1
Peso Específico	-1	-3	-4
Perda de Massa	-3	-2	0
Estabilidade Térmica inicial	-1	-3	-4
Estabilidade Térmica final (total)	-4	-3	-1

(0) indica propriedade semelhante ao DOP
 (-) indica propriedade inferior ao DOP
 (+) indica propriedade superior ao DOP

Tabela 7: Resultados obtidos das formulações, I, II III e IV, citadas na Tabela 4.

PROPRIEDADES		PLASTIFICANTES			
		DOP ¹	DIBP ²	DBP ³	BBP ⁴
Visc. Brookfield(cP) #7,20r.pm, 23°C	1h	5.400	4.400	4.400	7.600
	24h	7.200	9.400	16200	16.800
	168hs.	11.400	19.600	93.200	25.400
Temp. do plastisol após mistura(°C)		29	29	27	38
Envelhecimento (%) por viscosidade	1-24hs	33	114	268	121
	1-168hs	111	345	2018	234
Visc. Severs (cP) diam.=0.317cm, 90psi	1h	14.500	16.890	10.560	96.100
	24hs	14.980	19.780	19.000	102.170
	168hs	18.160	32.800	87.800	175.800
Temp. Gelificação Barra Gradiente(°C)		56,5	54,7	47,4	51,9
Temp. Fusão Barra Gradiente(°C)		156,3	142,7	140,0	147,5
Dureza Shore A	máx.	77	74	72	76
	24hs , 23°C	15seg.	66	62	63
Peso Específico (g/cm ³)		1,16	1,18	1,24	1,27
Perda de Massa (%) 24hs a 60°C		1,06	2,72	2,07	1,04

¹ DOP=Ftalato de di-2-etilhexila

² DIBP=Ftalato de diisobutila

³ DBP=Ftalato de dibutila

⁴ BBP=Ftalato de butil benzila

Com base nos resultados das Tabelas 6 e 7, pode-se fazer os seguintes comentários;

A- Em relação à viscosidade:

A₁- Viscosidade Brookfield

-DIBP e DBP apresentam mesma viscosidade Brookfield inicial (4400cP), sendo este valor inferior ao do DOP (5400cP). Isto significa que são mais apropriados para serem usados no processamento de um produto plástico, por necessitarem de baixas taxas de cisalhamento.

-BBP (7600cP) apresenta viscosidade Brookfield inicial mais alta que o DOP. Ao contrário do DIBP e DBP, este não é muito apropriado para o processamento de um produto plástico por ser necessário o uso de altas taxas de cisalhamento. Uma vez que, será necessário o uso de uma maior energia para gerar tais taxas o que causa um aumento do custo do produto final, e em alguns casos pode causar um aumento da degradação da resina utilizada no processamento.

A₂- Viscosidade Severs

-Quando comparado com o DOP, o DBP apresenta menor viscosidade Severs inicial.

-BBP apresenta maior viscosidade Severs de todos os plastificantes analisados.

Tais informações são importante para assegurar a processabilidade de um produto desejado em condições que evitem a degradação e o aumento do custo do mesmo, no caso do DBP ele seria indicado para ser utilizado no processamento do PVC rígido, pois se incorporando em pequena quantidade na

formulação do PVC diminuiria a sua temperatura de transição vítrea (T_g), permitindo desta forma diminuir a temperatura de processamento. Por outro lado, o BBP seria mais indicado para ser utilizado no caso do PVC plastificado, pois devido a sua alta viscosidade ele é de difícil exudação mantendo desta forma as propriedades mecânicas e físicas do produto acabado.

B- Em relação ao envelhecimento;

B₁- Envelhecimento Brookfield

-Todos os plastificantes de alto poder de solvatação analisados apresentam maiores taxas de envelhecimento Brookfield e Severs (aumento da viscosidade com o tempo de estocagem) que o DOP, consequentemente alterando as propriedades do produto acabado.

-DBP apresenta maior taxa de envelhecimento Brookfield que o DIBP.

-Dentre todos os plastificantes analisados o DIBP tem o menor valor de taxa de envelhecimento Brookfield absoluto (19600cP) a 168hs, enquanto o BBP é o que apresenta o menor valor de envelhecimento Brookfield percentual (234%).

-O DBP é o que apresenta maior taxa de envelhecimento Brookfield percentual (2018%) e absoluto (93200cP) a 168hs, em relação aos demais plastificantes, o que o torna inadequado para ser utilizado em produtos que necessitem ficar estocados por um longo período de tempo.

B₂- Envelhecimento Severs

-Dentre os plastificantes de alto poder de solvatação o DIBP apresenta menor taxa de envelhecimento Severs seguido do DBP.

-BBP apresenta elevado envelhecimento Severs provocando dificuldade no processamento a elevadas taxas de cisalhamento.

C- Com relação à gelificação;

-Todos os plastificantes analisados apresentam temperatura de gelificação e fusão menor que a do DOP. Isto significa que estes necessitam de menores temperaturas de processamento, o que consequentemente acarretará em um menor custo do produto acabado.

-DBP apresenta menor temperatura de gelificação e fusão que dos demais plastificantes analisados.

D- Com relação à dureza;

-DBP e DIBP apresentam semelhante eficiência de plastificação e a mais elevada que a dos demais plastificantes analisados, consequentemente estes apresentam menor dureza e um maior poder de plastificação.

E- Peso específico

-BBP apresenta maior peso específico e o DOP o menor dentre os plastificantes.

O peso específico, massa por unidade de volume, é uma função do peso das moléculas individualmente e da forma em que estas estão empacotadas. O alto peso específico do BBP, nos indica que ele possui um empacotamento mais eficiente e compacto que o DOP. Consequentemente, o BBP possui um tempo de permanência maior que o do DOP, isto é, sua perda de massa é menor que a do DOP.

F- Perda de massa

-BBP apresenta semelhante perda de massa que o DOP, sendo que estes apresentam menores valores que o apresentado pelos demais plastificantes analisados.

-DIBP apresenta a maior perda de massa dentre esses plastificantes.

G- Estabilidade térmica

-Todos os plastificantes apresentaram menor estabilidade térmica que o DOP, isto significa que seu uso é apropriado em produtos que necessitem ficar expostos a grandes variações de temperatura, sem alterar suas propriedades.

-Dentre todos os plastificantes abordados, o DIBP apresenta melhor estabilidade térmica inicial e pior estabilidade térmica final (total). Este plastificante é indicado no caso de se precisar de uma peça que irá sofrer variações de temperatura no processamento, sendo posteriormente utilizada em ambientes sem grandes variações de temperatura.

O BBP é o plastificante mais recomendável pelo FDA (Food and Drug Administration) para ser utilizado em embalagens de alimentos e produtos médico-hospitalares. Porém, neste trabalho optou-se pelo DOP, por ser de fácil aquisição e baixo custo, uma vez que é produzido no Brasil. E também porque o FDA, não mostra posição contrária ao uso com relação a utilização do DOP em produtos médico-hospitalares.

4.2-Estudo da degradação da resina de poli(cloreto de vinila)

O Tabela 8 abaixo, mostra as medidas de dureza do material “bolus”, após o mesmo ter sido irradiado com radiação γ , com doses que variaram desde 18,8 até 75,0kGy, para esta análise utilizou-se uma fonte de raios γ contendo uma cápsula de cobalto-60 que é utilizado na esterilização de produtos médico-hospitalares.

Tabela 8: "Bolus" irradiado com diferentes doses e suas respectivas medidas de dureza.

Dose (kGy)	Dureza (Shore A)
0(não irradiado)	4,0
18,8	4,3
37,0	4,0
75,0	4,5

Constriuiu-se um gráfico (Figura 9) da dureza Shore A com a dose de radiação (kGy) usando-se os dados contidos no quadro acima.

Esperava-se que com o aumento da dose de radiação do "bolus", houvesse também o aumento da dureza devido a formação de ligações cruzadas e a exudação de plastificante, mas de acordo com o gráfico da Figura 9 observou-se que não houve um aumento significativo da mesma. Isto se deve, provavelmente, à grande quantidade de DOP presente na formulação e à estrutura deste plastificante, composta de grupos aromáticos os quais sabemos serem bons absorvedores de radiação.

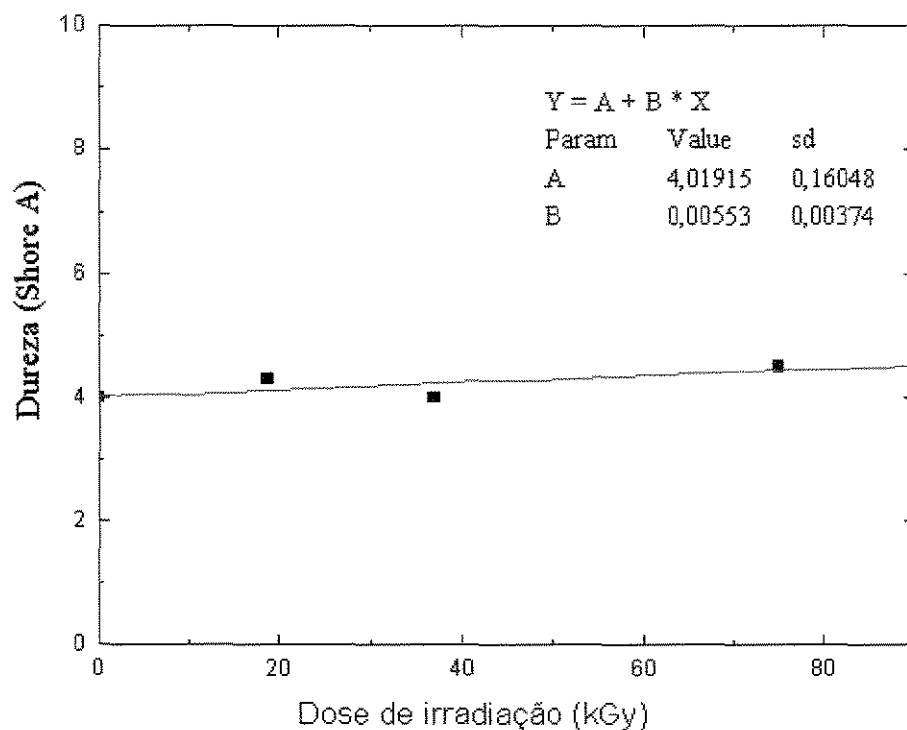


Figura 9: Gráfico da dose de irradiação com a dureza Shore A, do material desenvolvido ("bolus").

Os espectros na região do infravermelho mostrados na Figura 10, correspondem ao poli(cloreto de vinila) - PVC não irradiado e irradiado. Na Tabela 9, estão os picos teóricos atribuídos a resina de PVC obtidos da literatura, e baseados em tais picos fez-se as análises da resina utilizada neste trabalho.

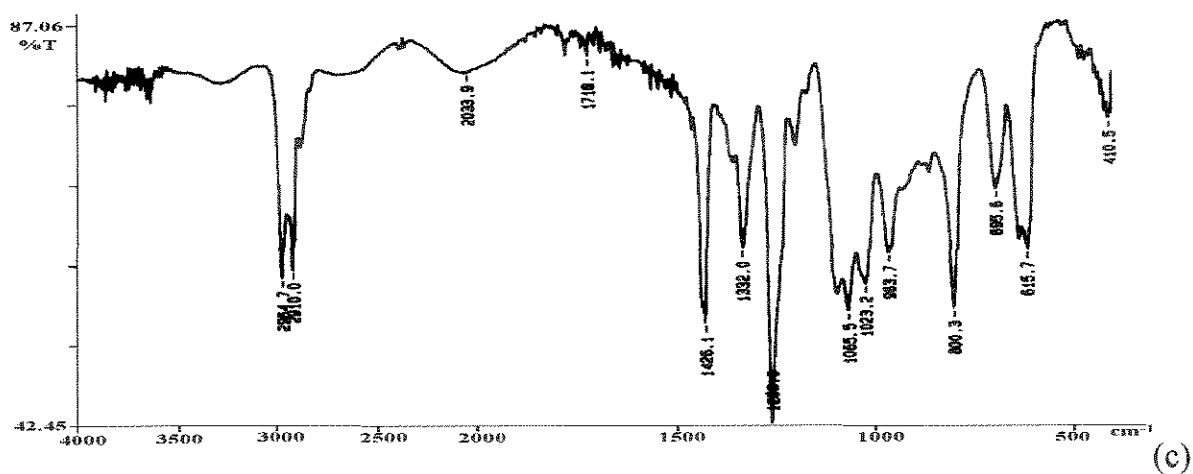
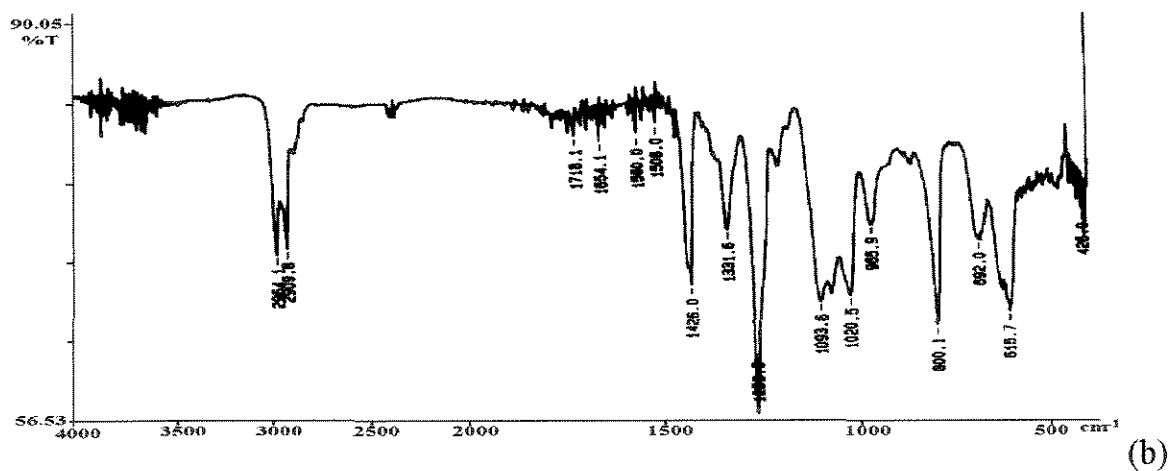
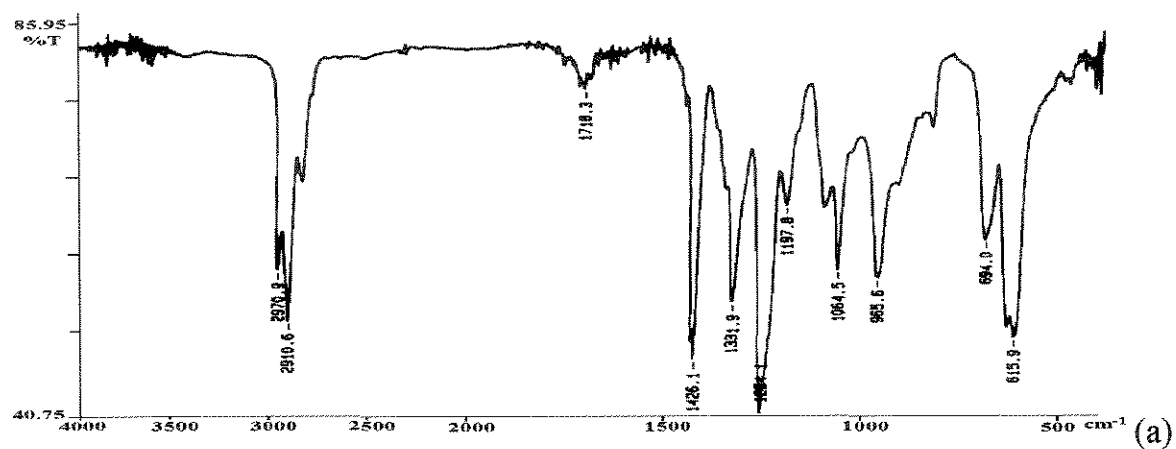


Figura 8: Espectros de FT-IR da resina de PVC: (a) material não irradiado, (b) e (c) material irradiado com 37kGy e 56kGy, respectivamente.

Tabela 9: Picos teóricos atribuídos à resina de PVC e seus respectivos grupos[40].

FREQÜÊNCIA(cm^{-1})	GRUPOS
2900	$-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}-$
1425	$-\text{CH}_2-$
1320 e 1250	$-\text{CH}$ e $-\text{CHCl}$
1450 a 1680	$\text{C}=\text{C}$
1100	$-\text{C}-\text{C}-$
960	$-\text{CH}_2-$
700	$\text{C}-\text{Cl}$

As análises dos picos 694cm^{-1} e 696cm^{-1} , obtidos nos experimentos, referentes ao grupo $\text{C}-\text{Cl}$, mostra que não houve grandes alterações nos mesmos, portanto deduz-se que não ocorreu liberação significativa de cloro(Cl) para o meio.

Em nenhum dos espectros foram observados a formação de picos na região entre 1450 a 1680cm^{-1} , que é a região relativa a formação do grupo $\text{C}=\text{C}$. Acredita-se portanto que não ocorreu a formação deste tipo de grupo dentro da estrutura do material analisado, ou se ocorreu não foi em quantidade significativa de forma que não foi detectável pelo espectrofotômetro. Também não observou-se qualquer aumento na coloração do polímero que geralmente acompanha a dehidrocloração, conforme visto anteriormente na página 19, na revisão da literatura.

4.3- Determinação da densidade do material “bolus”

A densidade do material “bolus” obtida através do método do deslocamento, é apresentada no Tabela 10, junto com as densidades da lucite, da água e do músculo humano, obtidas da literatura.

Tabela 10: Densidades da água*, “bolus”, lucite* e do músculo*.

MATERIAL	DENSIDADE(g/cm ³)
Água	1,00
“Bolus”	1,05
Lucite	1,15
Músculo	1,04

Foi calculada a densidade teórica do “bolus” utilizando-se do protocolo do IAEA[2]. A densidade obtida foi de 1,06g/cm³, a qual está muito próxima da obtida experimentalmente, portanto deduz-se que as mesmas são coerentes.

Água é conhecida e aceita como o melhor simulador de tecido, por sua densidade ser muito próxima da densidade do tecido humano, sendo portanto utilizada como referência em nossos estudos. Dentre os polímeros, os que melhor se comportam como simulador de tecido são; o poliestireno (PS), polietileno (PE) e o polimetilmetacrilato (PMMA) mais conhecido como lucite.

Determinou-se os valores das densidades destes materiais para poder observar se as curvas de absorção da água e do “bolus” se ajustavam.

* dados obtidos da literatura

4.4- Estudo da absorção do material “bolus”

As Figuras 10 e 11, mostram os gráficos de absorção do material desenvolvido, "bolus", do acrílico (lucite) e da água, irradiados com acelerador linear de elétrons com energias de 5 e 12 Mev, respectivamente, sem a correção da densidade. Nestas figuras observou-se que a curva do material desenvolvido "bolus" se aproxima mais da curva da água devido a proximidade nos valores de densidade de ambos. Com este resultado acredita-se que o material desenvolvido é um simulador de tecido que tem um comportamento muito próximo do da água, comprovando desta forma a eficiência do material estudado.

Utilizando-se da densidade do material “bolus” obtida experimentalmente construiu-se, as curvas de absorção com a correção da densidade, e observou-se que as curvas da água e do “bolus” coincidiram, como pode-se observar pelas Figuras 12 e 13. Acredita-se portanto que o material desenvolvido pode ser utilizado como simulador de tecido por ser um bom absorvedor de radiação de elétrons, sendo portanto perfeitamente apto para ser utilizado em radioterapia em que se utiliza feixes de elétrons. Da literatura temos que os valores do número atômico efetivo (Z_{ef}) do músculo, da água e da lucite é de 7,64; 7,51 e 6,50; respectivamente. Como não houve desvio significativo das curvas ajustadas da água e do “bolus”, deduziu-se que:

$$Z_{ef_{\text{músculo}}} \cong Z_{ef_{\text{água}}} \cong Z_{ef_{\text{“bolus”}}}$$

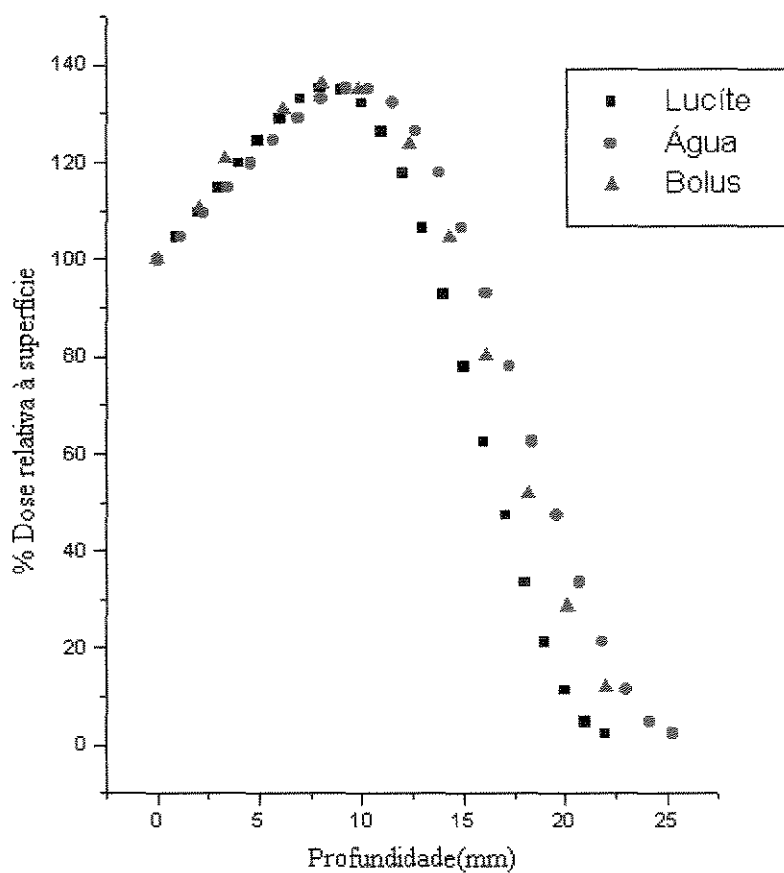


Figura 10: Comparação feita pela medida da percentagem da dose absorvida na superfície ao longo do raio central do feixe de elétrons de energia de 5MeV (campo 10x10cm), sem correção da densidade.

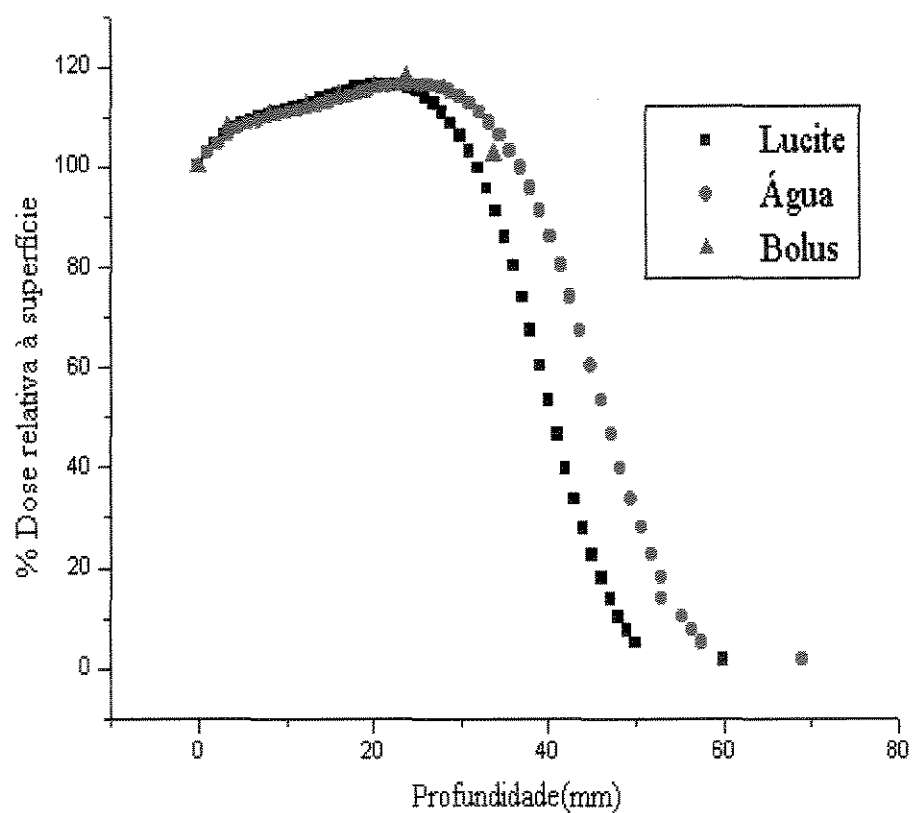


Figura 11: Comparação feita pela medida da percentagem da dose absorvida na superfície ao longo do raio central do feixe de elétrons de energia de 12Mev (campo 10x10cm), sem correção da densidade.

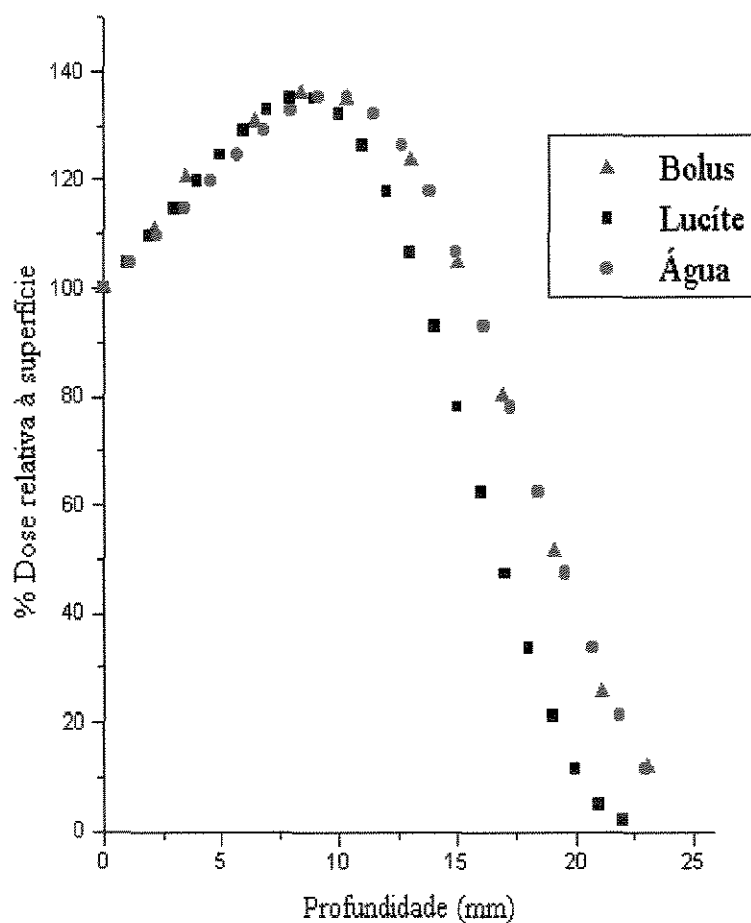


Figura 12: Comparação feita pela medida da percentagem da dose absorvida na superfície ao longo do raio central do feixe de elétrons de energia de 5Mev (campo 10x10cm), com a correção da densidade.

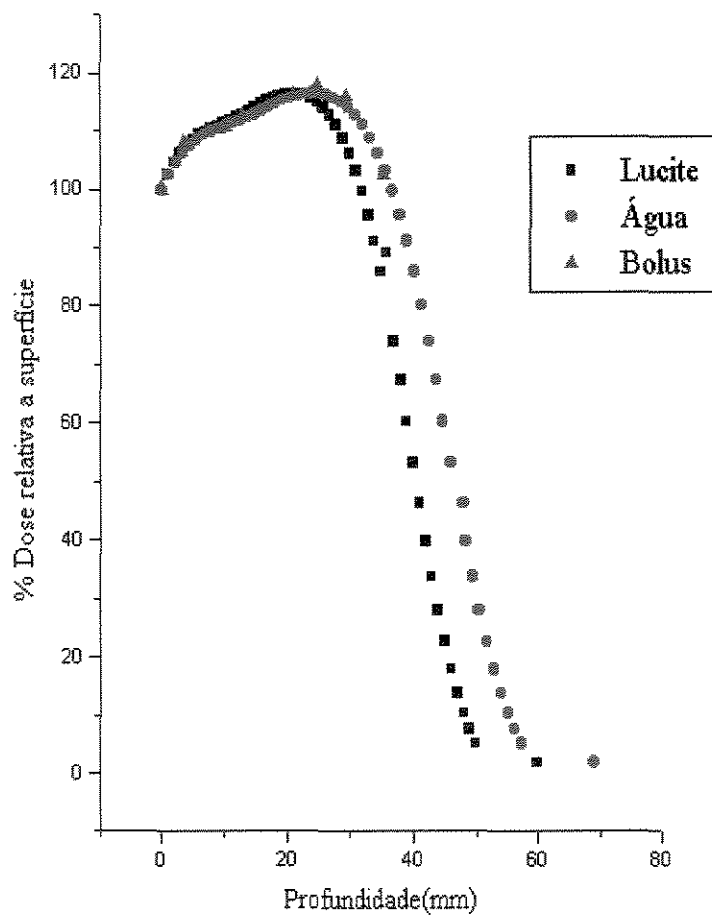


Figura 13: Comparação feita pela medida da percentagem da dose absorvida na superfície ao longo do raio central do feixe de elétrons de energia de 12Mev (campo 10x10cm), com a correção da densidade.

CAPITULO V- CONCLUSÃO

V- CONCLUSÃO

•O plastificante de alto poder de solvatação deve ser escolhido considerando-se vários aspectos, além da temperatura de fusão para que o composto apresente adequada processabilidade e o produto final tenha um comportamento satisfatório. E aquele que for escolhido deve ser usado como parte do total de plastificantes da formulação.

•Dos estudos realizados o BBP, é o plastificante que tem melhor desempenho com relação a PVC plastificado devido a sua perda de massa ser aproximadamente metade que a dos outros plastificantes analisados.

•O gráfico de dureza das amostras irradiadas não mostra um aumento desta propriedade com relação a radiação, portanto pode-se deduzir que não ocorreu a formação de ligações cruzadas caracterizando a não degradação do material com a radiação. Isto se deve provavelmente a grande quantidade de componentes aromáticos presentes na estrutura do material.

•O FT-IR não detectou a presença de picos na região de formação de grupo do tipo $C=C$, nas amostras de PVC irradiado, e nem alterações consideráveis nos picos dos grupos $-CHCl$ e $C-Cl$; portanto deduz-se que não houve uma degradação significativa do produto, e nem tão pouco se verificou alterações nas propriedades desejadas do mesmo, tal como a maleabilidade e absorção de radiação.

•O material desenvolvido ("bolus"), mostrou um comportamento que autoriza seu uso para superficializar a dose em feixes de elétrons com energia entre 5 e 12 Mev, motivo que deu início a esta dissertação. As curvas de absorção mostram que o material absorve menos que o acrílico (lucite) e mais que a água. Essas diferenças se devem provavelmente as diferenças de densidades (de massa e eletrônica), e do número atômico efetivo dos materiais.

•De acordo com as curvas de ajuste da água e do “bolus”, deduz-se que o número atômico do material desenvolvido é aproximadamente o mesmo que o do tecido humano. E como as densidades do músculo e do “bolus” são muito próximas pode-se dizer que; o “bolus” como simulador de tecido pode ser tão ou mais eficaz que a própria água. Com estes resultados acredita-se que este material vai ser de extrema importância na radioterapia de pacientes portadores de tumores superficiais que necessitam de tal tratamento.

CAPITULO VI- SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

VI- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

-Otimizar o processamento do produto obtido de forma a se obter placas com espessura uniforme.

-A literatura recomenda que se utilize para a fabricação de plastisol o copolímero PVC/PVA(poli acetato de vinila) portanto seria interessante obter uma pasta utilizando-se esta resina e comparar com os resultados obtidos do plastisol feito apenas com resina de PVC.

-Com relação à degradação, seria necessário se fazer estudos visando analisar a formação de radicais gerados pela radiação no interior da estrutura do material em questão, utilizando-se técnica como RMN (Ressonância Magnética Nuclear) e RPE (Ressonância Paramagnética de Elétron).

-Embora o "bolus" tenha mostrado um comportamento que autoriza seu uso como superficializador de dose em relação a feixes de elétrons, testes mais abrangentes, cobrindo toda a faixa de energia de feixes de elétrons (3 a 25Mev) usados em radioterapia e de fótons (1 a 25Mev), devem ser realizados.

-Tornar o material próprio para a fabricação de fantons usados para simular partes do corpo humano, visando a realização de estudos de técnicas de tratamento radioterápico e de radiodiagnóstico. Esta última aplicação, inclui fantons para medidas em tomografia computadorizada e requer um número atômico efetivo e densidade eletrônica muito próximos do tecido em estudo. A facilidade de preparação do material é um dos pontos importantes para que o usuário possa construir seus próprios "phantoms".

APÊNDICE I

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A radiação infravermelha é comumente conhecida como calor, ou seja, quando a molécula volta do estado excitado ao estado normal, e a energia absorvida é liberada na forma de calor.

A espectroscopia na região do infravermelho é considerada uma das mais importantes técnicas experimentais para caracterização de polímeros, em termos de identificação e/ou determinação de características estruturais dos polímeros.

E atualmente, o crescente desenvolvimento de espectrofotômetros na região do infravermelho, com maiores recursos, permite-nos obter uma maior rapidez nos ensaios realizados. Os espectrofotômetros microprocessados, acoplados a microcomputadores, permitem somar e subtrair espectros, o que é muito útil no caso de misturas de dois componentes; além disso, pode-se fazer bibliotecas de espectros para serem automaticamente comparados com o espectro da amostra.

A qualidade de um espectro na região do infravermelho depende basicamente da qualidade do instrumento em que é obtido, isto é, das características da fonte, monocromador e detector.

A maioria dos espectrofotômetros na região do infravermelho cobre uma faixa entre 4000 e 200cm^{-1} e podem ser de feixe simples ou duplo. Recentemente, além dos aparelhos convencionais, que empregam prismas ou grade de difração como monocromadores, surgiram os interferômetros, que oferecem uma razão sinal/ruído melhor do que os que se baseiam em dispersão.

Os espectrofotômetros na região do infravermelho por transformada de Fourier permitem obter espectros com ótima relação sinal/ruído em até frações de segundos, além da possibilidade de acumulação de espectros, varreduras sucessivas e soma de espectros poucos intensos, em tempos menores que os espectrofotômetros normais[41].

Em termos práticos, a transformada de Fourier separa, matematicamente, uma forma de onda complexa, medida como função do tempo, a qual é chamada de função “domínio de tempo”, ao passo que o espectro correspondente (é uma função da frequência) é chamado de função “domínio de frequência”. Pelo uso dos princípios de análise de Fourier é possível transformar valores de um domínio em valores de outro.

Os espectros na região do infravermelho são frequentemente apresentados na forma de transmitância (expressa em porcentagem) em função do comprimento de onda expresso em μm^1 ou nm^2 , e/ou número de onda expresso em centímetro recíproco (cm^{-1})[42].

Para ser analisado, costuma-se dividir o espectro na região do infravermelho em três áreas principais, observadas na Figura 14.

¹ Micrômetro, $\mu\text{m}=10^{-6}\text{m}$

² Nanômetro, $\text{nm}=10^{-9}\text{m}$

Região: 1ª - 4000 - 1300cm⁻¹
 2ª - 1300 - 910cm⁻¹
 3ª - 910 - 650cm⁻¹

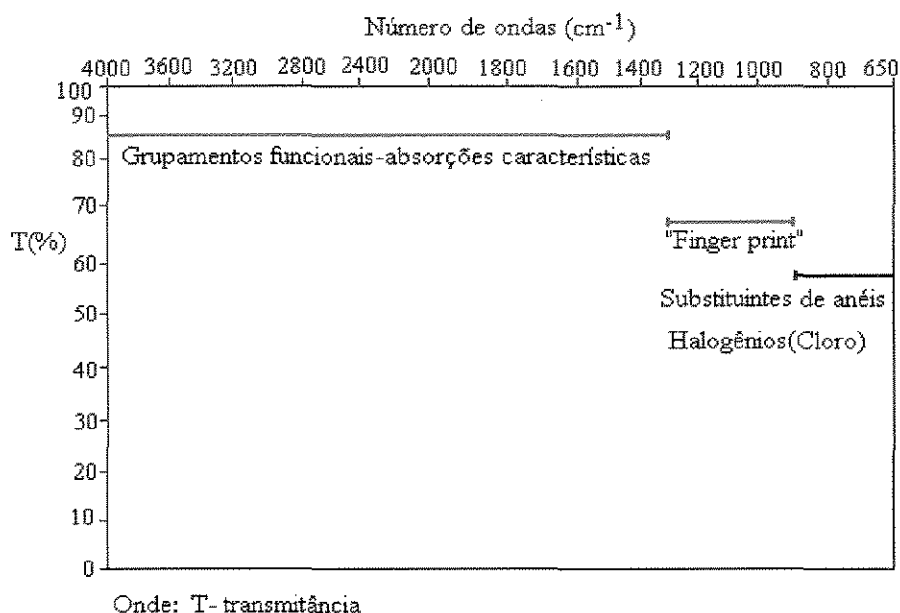


Figura 14: Principais áreas a serem observadas em um espectro na região do infravermelho.

A 1ª região de maior número de onda é a que permite obter informações importantes sobre os grupamentos funcionais presentes na molécula, nela ocorrem absorções que são resultantes de vibrações de estiramento que são características de importantes grupos funcionais, tais como O—H, N—H, C=O e outros. No caso da ausência de absorções nos comprimentos de onda esperados para um determinado grupamento pode-se excluir a possibilidade deste grupamento existir na molécula; por exemplo, na ausência de uma absorção intensa na região de 1850 - 1550cm⁻¹ exclui a possibilidade da estrutura conter grupamento carbonila (ligação C=O). Ocorre também nesta região bandas fracas resultantes da absorção de grupamentos funcionais como C=C e C=N, que são importantes na determinação da estrutura.

A 2ª região é intermediária do espectro (1300 - 910cm⁻¹) é denominada de região de "finger print" ou "impressões digitais da

molécula”. O estudo da origem das absorções nesta região é complexo, sendo que as bandas se originam de modos vibracionais interferentes. Esta parte do espectro é extremamente valiosa na comparação do espectro obtido com espectros padrões, com relações às outras regiões, uma vez que tais bandas são provenientes da estrutura da molécula em si e não das ligações separadamente.

A região de $910 - 650\text{cm}^{-1}$ é importante na medida em que nesta ocorrem as bandas características do tipo substituição nos anéis aromáticos. Nesta região, ocorrem também bandas referentes a ligações C—halogênios, N—H de aminas e bandas referentes à insaturação.

APÊNDICE II

ACELERADOR LINEAR

O princípio de funcionamento do acelerador linear que opera com ondas estacionárias foi descrito por Jonhs[28]. No modelo Mevatron o guia de onda de aceleração é montado horizontal, e o feixe de elétrons acelerados ao sair dessa estrutura é desviado de um ângulo de 270 graus por um campo magnético que focaliza o feixe em um alvo de tungstênio.

O feixe de raios X emitido e modificado por um filtro em forma de cone, com eixo de simetria na direção do feixe de elétrons que serve para homogeneizar a intensidade do feixe de raios X na área irradiada. Abaixo do filtro existe um sistema de câmaras que verificam a simetria do feixe. Esse sistema desliga o feixe quando a dose pré-selecionada no painel de controle é atingida ou quando há algum problema de simetria.

O feixe é produzido em pulsos quadrados a uma frequência de 250Hz.

Dois pares de colimadores móveis permitem que a área do feixe seja variada desde zero até 40x40cm² a 100cm da fonte.

A Figura 15 mostra a montagem de um acelerador, com um raio de giro da fonte de 100cm. O sistema de dosimetria do acelerador é ajustado de modo que a dose 2,5cm de profundidade na água, irradiada por um feixe de 10x10cm², com a superfície a 100cm da fonte, seja igual a dose registrada no painel de controle.

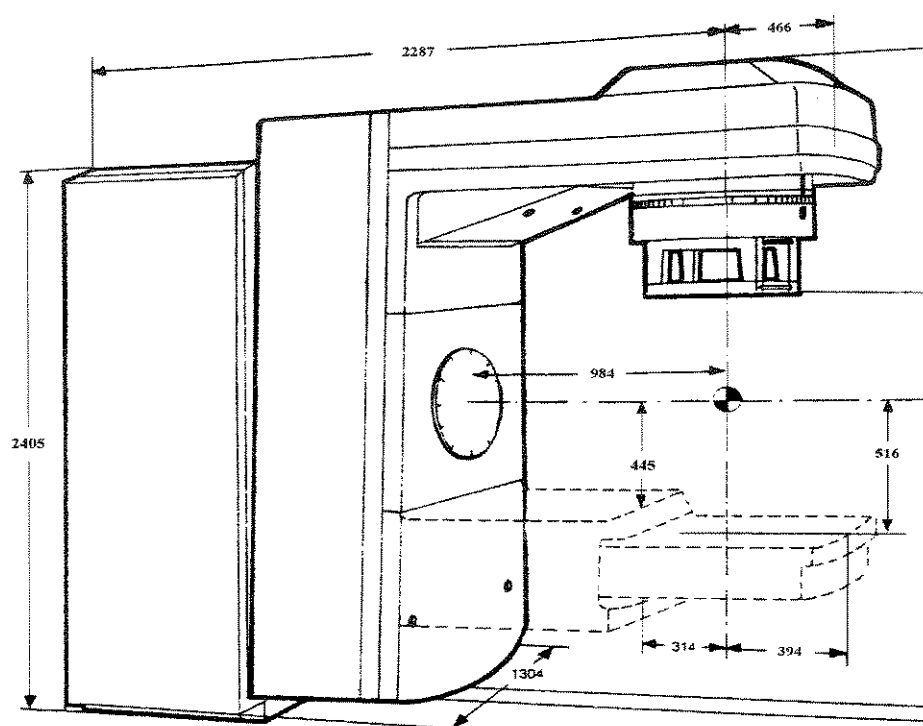


Figura 15: Montagem de um acelerador linear, Mevatron 74, que produz raios X de energia máxima de 10MeV e elétrons de 6 a 12MeV[33].

APÊNDICE III

DADOS DAS CURVAS DE ABSORÇÃO

As Tabelas 11, 12, 13, 14, 15 e 16 apresentam os dados obtidos experimentalmente para se construir as curvas de absorção do acrílico, da água e do “bolus”, para elétrons de energia 5 e 12Mev. Os dados da curva de absorção da água foram obtidos multiplicando-se os dados obtidos do acrílico com sua densidade que neste caso foi de 1,15g/cm³.

Tabela 11: Dados de absorção de radiação do acrílico(lucite), obtidos utilizando-se energia de 5Mev.

ELÉTRONS DE ENERGIA DE 5Mev	
ACRÍLICO (LUCITE)	
Profundidade do acrílico(mm)	% da dose relativa à superfície
0,00	100,00
1,00	104,67
2,00	109,64
3,00	114,74
4,00	119,80
5,00	124,65
6,00	129,14
7,00	132,95
8,00	135,23
9,00	135,12
10,00	132,27
11,00	126,51
12,00	117,89
13,00	106,62
14,00	93,11
15,00	78,01
16,00	62,42
17,00	47,40
18,00	33,52
19,00	21,27
20,00	11,43
21,00	4,85
22,00	2,37

Tabela 12: Dados de absorção da radiação da água, obtidos utilizando-se energia de 5Mev.

ELÉTRONS DE ENERGIA DE 5Mev	
ÁGUA	
Profundidade da água(mm)	% da dose relativa à superfície
0,00	100,00
1,15	104,67
2,30	109,64
3,45	114,74
4,60	119,80
5,75	124,65
6,90	129,14
8,05	132,95
9,20	135,23
10,35	135,12
11,50	132,27
12,65	126,51
13,80	117,89
14,95	106,62
16,10	93,11
17,25	78,01
18,40	62,42
19,55	47,40
20,70	33,52
21,85	21,27
23,00	11,43
24,15	4,85
25,30	2,37

Tabela 13: Dados de absorção da radiação do “bolus”, obtidos utilizando-se energia de 5Mev.

ELÉTRONS DE ENERGIA DE 5Mev	
“BOLUS”	
Profundidade do “bolus”(mm)	% da dose relativa à superfície
0,00	100,00
2,08	110,77
3,35	120,64
6,15	130,81
8,05	136,21
9,85	135,01
12,38	123,75
14,30	104,69
16,11	80,25
18,15	51,58
20,08	28,56
21,98	11,94

Tabela 14: Dados de absorção da radiação do acrílico, obtidos utilizando-se energia de 12 Mev.

ELÉTRONS DE ENERGIA DE 12Mev	
ACRÍLICO(LUCÍTE)	
Profundidade do acrílico(mm)	% da dose relativa à superfície
0,00	100,00
1,00	102,53
2,00	104,59
3,00	106,24
4,00	107,53
5,00	108,52
6,00	109,29
7,00	109,88
8,00	110,37
9,00	110,80
10,00	111,25
11,00	111,76
12,00	112,30
13,00	112,88
14,00	113,47
15,00	114,07
16,00	114,65
17,00	115,19
18,00	115,66
19,00	116,03
20,00	116,28
21,00	116,38
22,00	116,12
23,00	115,70
24,00	115,04
26,00	114,06
27,00	112,69
28,00	110,93
29,00	108,75
30,00	106,16
31,00	103,14
32,00	99,66
33,00	95,66
34,00	91,10

Tabela 14: Dados de absorção da radiação do acrílico, obtidos utilizando-se energia de 12Mev(continuação).

ELÉTRONS DE ENERGIA DE 12Mev	
ACRÍLICO(LUCITE)	
Profundidade do acrílico(mm)	%da dose relativa à superfície
35,00	85,94
36,00	80,18
37,00	73,92
38,00	67,23
39,00	60,27
40,00	53,25
41,00	46,38
42,00	39,81
43,00	33,62
44,00	27,88
45,00	22,63
46,00	17,95
47,00	13,88
48,00	10,40
49,00	7,46
50,00	5,06
60,00	1,75

Tabela 15: Dados de absorção da radiação da água, obtidos utilizando-se energia de 12 Mev.

ELÉTRONS DE ENERGIA DE 12Mev	
ÁGUA	
Profundidade da água(mm)	% da dose relativa à superfície
0,00	100,00
1,15	102,53
2,30	104,59
3,45	106,24
4,60	107,53
5,75	108,52
6,90	109,29
8,05	109,88
9,20	110,37
10,35	110,80
11,50	111,25
12,65	111,76
13,80	112,30
14,95	112,88
16,10	113,47
17,25	114,07
18,40	114,65
19,55	115,19
20,70	115,66
21,85	116,03
23,00	116,28
24,15	116,38
25,30	116,34
26,45	116,12
27,60	115,70
28,75	115,04
29,90	114,06
31,05	112,69
32,20	110,93
33,35	108,75
34,50	106,16
35,65	103,14
36,80	99,66
37,95	95,66
39,10	91,10
40,25	85,94

Tabela 15: Dados de absorção da radiação da água, obtidos utilizando-se energia de 12Mev(continuação).

ELÉTRONS DE ENERGIA DE 12Mev	
ÁGUA	
Profundidade da água(mm)	%da dose relativa à superfície
41,40	80,18
42,55	73,92
43,70	67,23
44,85	60,27
46,00	53,25
47,15	46,38
48,30	39,81
49,45	33,62
50,60	27,88
51,75	22,63
52,90	17,95
54,05	13,88
55,20	10,39
56,35	7,47
57,50	5,06
69,00	1,75

Tabela 16: Dados de absorção da radiação do “bolus”, obtidos utilizando-se energia de 12 Mev.

ELÉTRONS DE ENERGIA DE 12Mev	
“BOLUS”	
Profundidade do “bolus”(mm)	% da dose relativa à superfície
0	100,00
3,35	107,86
8,05	110,55
12,38	112,51
16,11	114,38
20,08	116,29
23,88	117,96
28,10	115,82
33,78	102,40

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

VI-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]AAPM-' *A protocol for the determination of absorbed dose from high-energy photon and electron beams*'. Med.Phys., 10, 741, 1983.
- [2]IAEA-' International Atomic Energy Agency'. *Absorbed dose determination in photons and electron beams*- Technical Reports Series N°277(1987).
- [3]Blass, C.R.; Jones,C.; Coutney, J.M.-*The International Journal of Artificial Organs*. 15(4): p.p.200-203, 1961.
- [4] Pinto,A.T.J.; Martins,J.L.S.; Yamamoto,R.N.- *Anais do 2ºCongresso Brasileiro de Polímeros*, p.p. 80-86 São Paulo (5-8 Outubro 1983).
- [5]Catalog T1- *Radiation Therapy- Instruments and Acessories*. Nuclear Associates. Division Victoreen, Inc. Carle Place, N.Y.
- [6]Brydson, J.A.- '*Plastics Materials*'- 3ºEd., cap.12, Butterworth & Co. Limited London 1977.
- [7]Titow, W.V.- '*PVC Tecnology*' - 4ºEd., Elsevier Applied Science Publishers Ltd., 4-7, England, 1984.
- [8]Billmeyer, F.W.Jr.- '*Textbook of Polymer Science*' - John Wiley & Sons, New York, 1971
- [9]Velazquez, R.R.N.- '*Degradação Térmica do Poli(Cloreto de Vinila)*'. Tese de Mestrado em Química, UNICAMP, 1988.
- [10]Mercier, J.P.-' *Polymérisation des Monomères Vinyliques*' - Press Polytechniques Romandes. Lausanne-Suisse-1983.

- [11]Encyclopedia Polymer Science and Engineering, *Vinyl Chloride Polymers*, Polymerization, v.17, p.329, John Wiley & Sons, Inc, 1987.
- [12]Kirkpatrick, A.- *J. Chim. Phys.*, 11, 255-261, Abril,1940.
- [13]Oliveira de, Y.M.B.- "*Estudo do efeito de processos de esterilização sobre propriedades de interesse para compostos de PVC plastificado utilizados na confecção de bolsas para coleta e transfusão de sangue*". Tese de Mestrado em Engenharia Química-UNICAMP-1991.
- [14]Plasticisers- '*A consideration of their impact on health and the Environment*'. Plasticisers Sector Group-CEFIC.
- [15]Anderson, D.F.; McKenzie, D.A.-*J. Polym. Sci.*, 8, p.p. 2905,1970.
- [16]Hoang ,T.V.; Michel, A.; Guyot, A.-*Eur. Polym. J.*, 12, p.p.347,1976.
- [17]Gächter, R. & Müller, H.- '*Plastics Additives Handbook*', 2ºEd., Hanser Publishers, München, 1984.
- [18]Carrera, L.C.M.- "*Aspectos sobre as estabilidades fotooxidativa e hidrolítica das resinas de Poliéster insaturadas, visando suas futuras utilizações em coletores solares térmicos*". Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. DEMA- Universidade Federal de São Carlos-S.P. Dissertação de Mestrado, 1988.
- [19]Agnelli, J.A.M.- '*Curso de degradação e estabilização de polímeros*'.Departamento de Materiais- Universidade Federal de São Carlos-UFSCar.

- [20]Zahran, A.H.; Hegazy, E.A. and Eldin Ezz, F.M.- *Radiat. Phys. Chem.* 26(1), p.p.25-32, 1985.
- [21]Chapiro, A.- *J. Chim. Phys*, 53, p.895,1956.
- [22]Zahran, A.H. and Eldin Ezz, F.M.- *Radiat. Phys. Chem.* 27(3), p.p.175-183, 1986.
- [23]Lerke, I.; Szymansky, W.- *J. Appli. Polym. Sci.*, 21, p.p.2067-2075,1977.
- [24]Hegazy, El Sayed A.; Seguche, T.; Machi, S.- *J. Appli. Polym. Sci.*, 26, p.p.2947-2957, 1981.
- [25]ASTM D 883-80 -'*Definitions of terms relating to plastic*'.
- [26]Apostila de Curso de Reciclagem da CPC.(Companhia Petroquímica de Camaçari)- '*Plastisol propriedades e aplicações*'- 1988.
- [27]Nuclear Medicine Physics, Instrumentation, and Agents. University of California Hospitals, San Francisco - California, cap.2, 1977.
- [28]Jonhs, H.; Cunningham, J.- '*The Physics of Radiology*'- Third Edition, Charles C. Thomas Publischer, Springfield Illinois, U.S.A., Cap. 1, p.p. 16-17, 1969.
- [29]Meredith, W.S. and Manssey, J.B.- '*Fundamental Physics of Radiology*'- Baltimore Willians and Wilkins Co., p.p.18-19, 1968.
- [30]Hendee, W.R.- '*Medical Radiation Physics*'. Chicago Year Book Medical. Publishers, 1970. Cap. 3, p.p.66-85.

- [31]Attix, F.H. - *'Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry.'*- Jonh Wiley & Sons, Inc.- United States- 1976.
- [32]Nuclear Medical Physics.,v.1,p.65,Lawrence E. Willims, Los Angeles, California,1987.
- [33]Rocha, J.R.O.- *'Determinação Experimental da Distribuição da Dose da Radiação em Meio Heterogêneo, Irradiado por Raios X e Gama Radioterápicos.'*-Tese de Mestrado em Física Aplicada - Instituto de Física e Química de São Carlos- USP- 1988.
- [34]Scaff, L.A.M.- *'Bases Físicas da Radiologia: Diagnóstico e Terapia.'*- SAVIER- S.P.-1979.
- [35]Ficha Técnica da Resina NORVIC - Companhia Petroquímica de Camaçari (CPC), S.A.
- [36]Ficha Técnica do Estabilizante Chimassob 81- Ciba Geigy do Brasil,S.A.
- [37]ASTM D 1823-66 -*'Apparent Viscosity of Plastisols and Organosols at High Shear Rates by Castor-Severs Viscometer'*.
- [38]ASTM D 1824-66 -*'Apparent Viscosity of Plastisols and Organosols at Low Shear Rates by Brookfield Viscometer'*.
- [39]ASTM D 792-66 - *'Specific Gravity and Density of Plastics by Displacement'*.
- [40]Haslam, J.; Willis,H.A.; Squirell D.C.M. - *'Identification and Analisis of Plastics'* - 2ªEd., cap.3, Heyden & Son Ltd., London, 1981.

[41] Monografias de Química Analítica-'*Técnicas Instrumentais de Química Analítica Orgânica*'. Vol.1, Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Mello(CENPES), Divisão Química-Petrobrás, Rio de Janeiro, 1985.

[42] Agnelli, J.A.M.; Canevarolo Jr., S.V.; Rosalini, A.C.-' *Curso de Espectroscopia na região do Infravermelho*'. Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.